

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DOUGLAS MENESES SANTOS BRITO

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS  
E MAGNÉTICAS DA MANGANITA HEXAGONAL MULTIFERRÓICA  
 $\text{LuMnO}_3$**

São Cristóvão - SE

2018

DOUGLAS MENESES SANTOS BRITO

**ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS  
E MAGNÉTICAS DA MANGANITA HEXAGONAL MULTIFERRÓICA  
 $\text{LuMnO}_3$**

Dissertação apresentada ao Núcleo de  
Pós-Graduação em Física da  
Universidade Federal de Sergipe, como  
parte dos requisitos para a obtenção do  
Grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Adilmo Francisco de Lima

São Cristóvão - SE  
2018

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus por tudo.

A toda minha família, em especial meu pai e minha mãe não só pelo dom da vida, mas pela dedicação e paciência, por terem me formado como pessoa com valores básicos de uma vida com honra e respeito ao próximo.

Ao professor Adilmo Francisco de Lima por toda sua orientação no decorrer deste trabalho e pela sua competência e paciência desde a iniciação científica.

A todos meus amigos pelas contribuições de grande importância no decorrer de todo curso e sorrir mesmo nos momentos mais difíceis.

A CAPES e FAPITEC/SE pelo apoio financeiro.

O LCAD/UFS e CENAPAD/SP pelo suporte computacional.

## RESUMO

Neste trabalho, foram estudadas teoricamente as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas da manganita hexagonal multiferróica  $\text{LuMnO}_3$ . Para esse composto, foram simuladas as estruturas cristalinas com grupos espaciais cristalográficos (GEC)  $P6_3cm$  e  $P6_3$ . Foi empregado o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade utilizado o método de cálculo de estrutura eletrônica denominada de *Full Potential Linearized Augmented Plane Wave* (FP-LAPW) implementado no código Elk. Os efeitos de troca e correlação eletrônica foram simulados através da LSDA. Para melhorar a descrição desses efeitos, foi empregado o método +U (LSDA+U). Avaliação do método +U mais apropriado foi realizado. Primeiro, para os GEC  $P6_3cm$  e  $P6_3$ , foram simuladas três configurações magnéticas colineares: ferromagnética (FM), antiferromagnética do tipo A (A-AFM) e do tipo G (G-AFM). De acordo com os resultados, o grupo espacial  $P6_3cm$  com a configuração magnética G-AFM é a energeticamente favorável. Este resultado foi independente da aplicação dos métodos LSDA ou LSDA+U. Na segunda etapa dos cálculos, para os dois GEC, foram simuladas as configurações de *spin* não colineares do tipo  $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$  e  $\Gamma_3 + \Gamma_4$ . Nessas simulações foi empregado apenas o método LSDA. Novamente, obteve-se que o GEC  $P6_3cm$  é o estado fundamental para o composto. Entre as configurações magnéticas simuladas, a de menor energia foi a  $\Gamma_3 + \Gamma_4$ . A energia de *band gap* encontrada para essa configuração de *spin* é subestimada (0,7 eV) em relação ao valor experimental (1,1 eV). Porém, o momento magnético calculado ( $3,1\mu_B$ ) concordou bem com o valor experimental ( $3,3\mu_B$ ).

Palavras-chave: Manganita hexagonal  $\text{LuMnO}_3$ . Propriedades estruturais e magnéticas. Teoria do Funcional da Densidade.

## ABSTRACT

In this work, was theoretically studied the structural, electronic and magnetic properties of multiferroic hexagonal manganite  $\text{LuMnO}_3$ . For this compound, was simulated the crystal structure with  $P6_3\text{cm}$  and  $P6_3$  crystallographic space group (CSG). Was employed the formalism of Density Functional Theory and the Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method implemented in Elk code. The exchange and correlation electronic effects were simulated by mean of LSDA. To better describe these effects, was employed the +U method (LSDA+U). Test with different +U method was performed. First, for both  $P6_3\text{cm}$  and  $P6_3$  CSG, three collinear magnetic structures (ferromagnetic (FM), antiferromagnetic of type A (A-AFM) and of type G (G-AFM)) were simulated. According to our results, the  $P6_3\text{cm}$  CSG with G-AFM state was found the most energetic favorable. This result was independent of either LSDA or LSDA+U method applied. In the second stage of the calculations,  $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$  and  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  non-collinear magnetic structures were performed. For these simulations, was employed only the LSDA scheme. Again, the  $P6_3\text{cm}$  CSG was found as the ground state for  $\text{LuMnO}_3$ . Between the non-collinear magnetic structure simulated, the  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  was the lowest energy. For this magnetic structure, the band gap energy was underestimated (0.7 eV) in relation to experimental value (1.1 eV). However, the calculated *spin* magnetic ( $3.1 \mu_B$ ) moment agree with experimental value ( $3.3 \mu_B$ ).

Keywords: Hexagonal manganite  $\text{LuMnO}_3$ . Structural and magnetic properties. Density Functional Theory.

## LISTA DE SIGLAS

A-AFM	Antiferromagnético do tipo A
AFM	Antiferromagnética
AMF	<i>Around Mean Field</i>
APW	<i>Augmented Plane Wave</i>
CM	Configuração Magnética
DFT	Density Functional Theory
FLL	<i>Full Localized Limited</i>
FM	Ferromagnético
G-AFM	Antiferromagnético do tipo G
GEC	Grupo espacial cristalográfico
GEC's	Grupos espaciais cristalográficos
GGA	<i>Generalized Gradient Approximation</i>
h-LuMnO <sub>3</sub>	Hexagonal LuMnO <sub>3</sub>
INT	Interpolação
LAPW	<i>Linear Augmented Plane Wave</i>
LSDA	Local <i>Spin</i> Density Approximation
NCM	Magnetismo não colinear
PAW	<i>Projector Augmented Wave</i>
PDOS	<i>Partial Density of States</i>
SDFT	<i>Spin</i> -DFT
SO	<i>Spin</i> -órbita
T <sub>N</sub>	Temperatura de Néel
TDOS	<i>Total Density of States</i>

## SUMÁRIO

<b>1 Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 Métodos de cálculos baseados em DFT .....	1
1.2 Manganita hexagonal multiferróica $\text{LuMnO}_3$ .....	3
1.3 Objetivos.....	5
<b>2 Fundamentação teórica.....</b>	<b>6</b>
2.1 Problemas quânticos de muitos corpos.....	6
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer .....	7
2.3 Teoria do funcional da densidade .....	8
2.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn .....	8
2.3.2 As equações de Kohn-Sham .....	9
2.3.3 Funcional de troca e correlação eletrônico .....	12
2.3.4 Método +U.....	13
2.4 Método (L)APW.....	14
2.4.1 Base APW .....	14
2.4.2 Base LAPW .....	16
2.4.3 Tratamento dos efeitos relativísticos .....	18
2.5 Magnetismo via DFT.....	18
2.5.1 Magnetismo colinear .....	18
2.5.2 Magnetismo não colinear .....	20
<b>3 Detalhes dos cálculos .....</b>	<b>22</b>
<b>4 Resultados e discussões .....</b>	<b>29</b>
4.1 Magnetismo colinear .....	29
4.2 Magnetismo não colinear.....	37
<b>5 Conclusões e perspectivas .....</b>	<b>41</b>
<b>6 Referências .....</b>	<b>43</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 MÉTODOS DE CÁLCULOS BASEADOS EM DFT

Um dos objetivos dos físicos com o desenvolvimento da mecânica quântica foi entender as propriedades microscópicas da matéria. Do ponto de vista teórico, alcançar esse último objetivo requer, por exemplo, obter soluções da equação de Schrödinger para um sistema de muitas partículas interagentes. Para tornar a resolução possível, é necessário recorrer às aproximações ou simplificações. Com o avanço da tecnologia dos computadores e o avanço dos códigos computacionais, é possível estudar sistemas cada vez mais complexos e com considerável precisão em relação aos resultados experimentais.

A Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT) se insere nesse contexto de resolução de problemas de muitos corpos interagentes utilizando métodos computacionais para a realização dos cálculos. Ela foi formulada por Hohenber-Kohn-Sham nos anos 60 [1 - 3]. A DFT é baseada na densidade eletrônica,  $\rho(\vec{r})$ , que é a variável básica da qual se obtém às informações do sistema em estudo. Os teoremas de Hohenber-Kohn afirmam que a energia do estado fundamental,  $E$ , pode ser expressa como  $E[\rho(\vec{r})]$ . Por outro lado, a maneira de como se obter  $\rho(\vec{r})$  é através da resolução das equações de Kohn-Sham.

A ideia de Kohn-Sham consiste em determinar a densidade de carga de um sistema em interação, construindo um sistema de elétrons fictícios, onde essas partículas não interagem umas com as outras. Porém, elas sentem um potencial efetivo que inclui os termos de interação de muitos corpos. A energia de troca e correlação eletrônica,  $E_{xc}$ , é considerada na DFT de maneira aproximada. Uma dessas aproximações é a da densidade local (*Local Density Approximation* - LDA). Outras formas de aproximação para a  $E_{xc}$  consiste na aproximação do gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation* - GGA) e suas parametrizações propostas por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [4], Wu e Cohen (WC) [5] etc [3, 6].

Apesar do sucesso da LDA e da GGA em descrever as propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas para um grande número de sólidos, seus resultados subestimam a energia de *gap* de semicondutores e isolantes. Além disso, pode prever várias propriedades magnéticas em contradição com resultados experimentais, especialmente nos materiais conhecidos como fortemente correlacionados. Nesse último



caso, os erros da LDA ou GGA estão associados com a não correta descrição das interações intra-atômicas de Coulomb e de troca dos orbitais semioocupados d e f do composto [7, 8].

As falhas mencionadas anteriormente na LDA ou GGA podem ser corrigidas através dos métodos conhecidos como LDA (ou GGA) +U. Onde o termo U nesse método se refere à diferença entre a energia repulsiva coulombiana (U) e de troca (J) em um dado orbital atômico que não é corretamente descrito pela LDA/GGA. O termo U, a princípio, é desconhecido e usualmente ele é determinado de forma empírica, isto é, são testados diferentes valores para encontrar aquele que produza resultados que concorde com o experimental. Porém, ele pode ser determinado também para o sistema em estudo de forma autoconsistente. [7, 8].

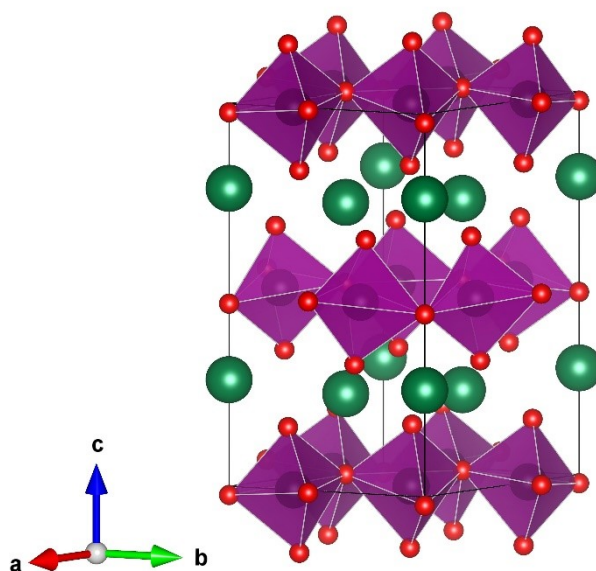
O uso do método +U introduz a necessidade de termos para as correções do termo de dupla contagem (*double counting term*) na  $E_{xc}$ . Por conta disso, foram criados diferentes métodos +U. Entre esses, há o *Around Mean Field* (AMF) [9] designado para sistemas fracamente correlacionados, o *Full Localized Limited* (FLL) [10], apropriado para os sistemas fortemente correlacionados e da interpolação que deve ser aplicado para sistemas moderadamente correlacionados [11 - 12].

As equações de Kohn-Sham são resolvidas autoconsistentes utilizando alguns métodos de cálculo de estrutura eletrônica implementados em códigos computacionais como o WIEN2k [13], Elk [14] ou VASP [15]. Esses métodos podem ser diferenciados pelo tipo de escolha de funções de base. Na literatura atual, os mais comuns são aqueles denominados de Pseudopotencial (PP), *Linear Augmented Plane Wave* (LAPW), *Projector Augmented Wave* (PAW) e *Linear Muffin-tin Orbital* (LMTO) [16].

## 1.2 MANGANITA HEXAGONAL MULTIFERRÓICA $\text{LuMnO}_3$

Os materiais multiferróicos são de grande interesse tecnológico por apresentarem duas ou mais propriedades ferróicas. O acoplamento entre as propriedades elétricas e magnéticas proporciona a possibilidade de manipulação de propriedades elétricas através de campos magnéticos e vice-versa. Isso fornece a esses materiais grandes potencialidades para aplicações em eletroeletrônicos e são candidatos promissores para dispositivos inovadores, principalmente no campo da memória para melhorar a capacidade de armazenamento, miniaturização, velocidade comunicação de dados e reduzir custos [17 - 18].

Entre os multiferróicos mais conhecidos e investigados na literatura, há as manganitas  $\text{RMnO}_3$  (R= íon terra-rara, Sc, Y e In). No caso em que o R é Ho-Lu, Sc, Y e In, verifica-se que eles se cristalizam sob condições normais de pressão e temperatura na estrutura cristalina hexagonal, com grupo espacial  $P6_3cm$ , não-centrossimétrica, conforme ilustrado na figura (1.1). Eles fazem parte de uma classe de compostos magnetoeletrônicos, pois apresentam ordenamento ferroelétrico (FE) e antiferromagnético (AFM) simultaneamente abaixo da temperatura de transição AFM [19].



**Figura 1.1** - Estrutura cristalina hexagonal do  $\text{LuMnO}_3$  na fase ferroelétrica, grupo espacial  $P6_3cm$ . As cores verde, preto e vermelho, representam respectivamente os átomos de Lutécio, Manganês e Oxigênio.

O  $\text{LuMnO}_3$  é um membro da família das manganitas hexagonais ( $\text{h-LuMnO}_3$ ) que possui um ordenamento AFM em temperaturas abaixo de  $\sim 90$  K [17, 20-22]. A

ordem AFM é causada pelos momentos de *spins* dos íons  $\text{Mn}^{3+}$ , alinhados no plano basal a-b da bipirâmide trigonal ( $\text{MnO}_5$ ). Nesse composto, o seu ordenamento magnético é não colinear e o grupo espacial cristalográfico  $P6_3cm$  é associado a seis diferentes grupos espaciais magnéticos denotados por:  $P6_3cm$ ,  $P6_3c'm'$ ,  $P6'_3cm'$ ,  $P6'_3c'm$ ,  $P6_3$  e  $P6'_3$ . Para maiores detalhes da representação magnética para cada um desses grupos, ver figura (3.4) [23].

Parecia, pela vasta descrição na literatura, que a estrutura cristalina do h-LuMnO<sub>3</sub> abaixo da temperatura de Néel ( $T_N$ ) correspondia a descrita pelo grupo espacial  $P6_3cm$  [24 -27]. Porém, recentemente, no trabalho de Tong *et al.* [28], usando difração de nêutrons de alta resolução, verificaram que a estrutura cristalina do h-LuMnO<sub>3</sub> abaixo de  $T_N$  deveria ser a  $P6_3$  e não a  $P6_3cm$ . Neste último trabalho, foi sugerido que a estrutura magnética complexa poderia ser o mecanismo de acionamento para o abaixamento da simetria cristalina do composto abaixo de  $T_N$ .

Além dessa recente descoberta de uma possível mudança de fase estrutural próximo à  $T_N$ . A ordem magnética ( $P6_3cm$ ,  $P6_3c'm'$ ,  $P6'_3cm'$ ,  $P6'_3c'm$ ,  $P6_3$  ou  $P6'_3$ ) do estado fundamental nesse composto e o momento magnético dos átomos de Mn permanecem em discussão na literatura especializada, pois diferentes grupos de pesquisa têm conclusões divergentes.

Park *et al.* [29], usando medições de difração de nêutrons, verificaram a fase AFM do h-LuMnO<sub>3</sub>, o ângulo entre os momentos magnéticos e o eixo cristalográfico **a**, **b** ou **u** é de cerca de 80°, correspondendo ao grupo  $P6'_3$  (ou  $\Gamma_3 + \Gamma_4$ ). O valor do momento magnético nos átomos de Mn foi estimado ser 3,3  $\mu_B$ . Porém, Nair *et al.* [30] e Fu *et al.* [31] observaram a estrutura magnética  $P6'_3c'm$  (ou  $\Gamma_4$ ). Novamente, outra divergência foi relatada por Kozlenko *et al.* [32] que obtiveram uma configuração  $P6_3c'm'$  (ou  $\Gamma_2$ ) e momento magnético de 2,48  $\mu_B$ . Existe ainda o trabalho de Katsufuji *et al.* [25] atribuindo um valor de momento magnético de 3,1  $\mu_B$ . Fiebig *et al.* [33], por outro lado, constatarem que as configurações  $P6'_3cm'$  (ou  $\Gamma_3$ ) e  $P6'_3$  (ou  $\Gamma_3 + \Gamma_4$ ) são possíveis. Embora, nesse último trabalho não tenham estimado o ângulo entre os momentos magnéticos e o eixo cristalino para a última configuração.

Do ponto de vista teórico-computacional, o estado fundamental magnético do h-LuMnO<sub>3</sub> também tem sido investigado. Solovyev *et al.* [34] utilizado a teoria de Hartree-Fock e as funções de base do tipo LMTO obtiveram a configuração  $P6'_3c'm$  (ou  $\Gamma_4$ ) como a mais energeticamente favorável. Das *et al.* [35], executando cálculos baseados em DFT+GGA+U e o método PAW, implementado no código VASP,

verificaram que h-LuMnO<sub>3</sub> se estabiliza na configuração  $P6'_3cm'$  (ou  $\Gamma_3$ ). Song *et al.* [36] empregando metodologia análoga ao do último trabalho obtiveram a configuração magnética  $P6'_3c'm$  (ou  $\Gamma_4$ ) como a mais estável. É importante destacar que as diferenças de energias entre as diferentes configurações em cada um desses trabalhos foram da ordem de menos de meV (0,03 meV [35] e 0,05 meV [36]), ou seja, obtiveram estados magnéticos praticamente degenerados.

### 1.3 OBJETIVOS

O presente estudo tem por objetivo geral investigar as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas do composto h-LuMnO<sub>3</sub> baseando-se em dois grupos espaciais cristalográficos. De forma mais particular, pretende-se:

- Investigar qual GEC ( $P6_3cm$  ou  $P6_3$ ) é o mais favorável energeticamente para o h-LuMnO<sub>3</sub> do ponto de vista dos cálculos baseados em DFT.
- Analisar os efeitos de troca e correlação eletrônica através da LSDA e LSDA+U na estrutura eletrônica e magnética do material.
- Determinar qual é o método +U mais apropriado para o composto.
- Avaliar qual é a ordem magnética que corresponde ao estado fundamental do h-LuMnO<sub>3</sub>.
- Determinar os estados eletrônicos predominantes da banda de valência e banda condução através densidades de estado total (TDOS) e parcial (PDOS).
- Obter o *band gap* fundamental e o momento magnético ( $\vec{\mu}$ ) do íon Mn e compará-los com os da literatura.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 PROBLEMAS QUÂNTICOS DE MUITOS CORPOS

As propriedades de qualquer sistema quântico que inclui um grande número de átomos podem ser estabelecidas através de solução da equação de Schrödinger não relativística [3, 6]:

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1)$$

sendo  $E$  a energia total,  $H$  o hamiltoniano do sistema e  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  a função de onda do sistema que depende de  $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)$  e  $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N)$  que são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente.

Podemos descrever um sólido como uma coleção de partículas pesadas carregadas positivamente (núcleos) e partículas leves carregadas negativamente (elétrons). Levando isso em conta, o exato hamiltoniano não relativístico de muitas partículas podem ser representado da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Nesta equação, a massa dos núcleos  $M_i$  possuem coordenadas  $\vec{R}_i$ , e os elétrons contêm massa  $m_e$  e estão em  $\vec{r}_i$ . O primeiro e o segundo termo são respectivamente os operadores de energia cinética para os núcleos e para os elétrons. Os três últimos termos descrevem respectivamente a interação de Coulomb entre elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo. Para resolver a equação (2.1) com o hamiltoniano na forma de (2.2) é necessário adotar aproximações.

O Hamiltoniano  $\hat{H}$  do sistema escrito em (2.2), pode também ser apresentado com o seguinte formato:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (2.3)$$

## 2.2 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Sabe-se que os núcleos atômicos são muito mais pesados e lentos em comparação aos elétrons. Dessa forma, pode-se assumir que os núcleos atômicos têm posições fixas em relação aos dos elétrons que se movem. Essa é de maneira bastante sucinta a filosofia da aproximação de Born-Oppenheimer e serve para desacoplar o movimento dos núcleos em relação aos dos elétrons.

Supondo que os núcleos não se movem mais, o primeiro termo na equação (2.3) desaparece. Fica-se com a energia cinética do gás de elétrons, a energia potencial devida às interações elétron-elétron e a energia potencial dos elétrons devido ao potencial externo dos núcleos. Esse último termo se reduz a uma constante. Dessa forma, pode-se reescrever a equação (2.3) da seguinte maneira:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \quad (2.4)$$

onde  $\hat{V}_{ext} = \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne}$  com as coordenadas nucleares constantes e todas as informações específicas do sistema em estudo estão contidas no  $\hat{V}_{ext}$ .

A aproximação de Born-Oppenheimer possibilita escrever a função de onda total com sendo um produto da função de onda dos núcleos,  $\psi^n$ , e da função de onda dos elétrons,  $\psi^e$ :

$$\Phi = \psi^n \psi^e \quad (2.5)$$

A equação de Schrödinger para o problema eletrônico é escrita como:

$$\hat{H}_e \psi^e(R_1, \dots, R_N; r_1, \dots, r_N) = E \psi^e(R_1, \dots, R_N; r_1, \dots, r_N) \quad (2.6)$$

onde as coordenadas dos núcleos entram como parâmetros da função de onda eletrônica e não como variáveis.

O problema representado pelo Hamiltoniano eletrônico da equação (2.4) ainda não pode ser resolvido exatamente, pelo fato do termo de repulsão elétron-elétron ainda ser muito difícil de determinar, pois envolve o movimento acoplado de todos os elétrons. Fazendo necessário usar métodos computacionais, entre os mais conhecidos

estão os métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) implementados em códigos computacionais como o WIEN2k [13] e o Elk [14].

## 2.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A DFT foi formulada por Walter Kohn juntamente com seu aluno Pierre Hohenberg nos anos 60. Devida à importância dos trabalhos na área, foi atribuído o prêmio Nobel de Química, em 1998, a Walter Kohn e a John Pople.

### 2.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

O primeiro teorema afirma que existe uma correspondência unívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$  de um sistema de muitos elétrons e o potencial externo  $V_{ext}$ . Uma consequência imediata é que o valor esperado do estado fundamental de qualquer observável  $\hat{O}$  é um funcional único da densidade de elétrons no estado fundamental [6], isto é,

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (2.7)$$

O segundo teorema admite que o funcional da energia total do estado fundamental  $H[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho]$  deve ter a seguinte forma:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (2.8)$$

$$= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.9)$$

onde  $F_{HK}[\rho]$  é um funcional universal da densidade para qualquer sistema de muitos elétrons. A energia total do estado fundamental  $E_{V_{ext}}[\rho]$  atinge o seu valor mínimo quando a densidade do estado fundamental corresponde a  $V_{ext}$ , tornando-se possível o uso do princípio variacional para encontrar a energia do estado fundamental.

### 2.3.2 As equações de Kohn-Sham

As equações de Kohn-Sham (KS) transformam a DFT em uma ferramenta prática. A ideia consiste em determinar a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema interagente, construindo um sistema de elétrons fictícios, onde os elétrons não interagem uns com os outros, cuja densidade é comparada a um sistema real. Hohenberg-Kohn (HK) mostraram que a energia total  $E_{tot}$  de um sistema, é um funcional da densidade, tal que [3, 6]:

$$E_{tot}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (2.10)$$

O primeiro termo corresponde à energia cinética de um sistema fictício de partículas não interagentes, o segundo termo representa a repulsão coulombiana dos elétrons (termo de Hartree) e o terceiro corresponde ao potencial de troca e correlação que não conhecemos formalmente. O último termo destina-se ao potencial de interação do elétron com o potencial externo.

O Hamiltoniano correspondente (chamado Hamiltoniano de Kohn-Sham) é

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (2.11)$$

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn garante que podemos encontrar  $\rho(\vec{r})$  através do princípio variacional minimizando a energia  $E[\rho(\vec{r})]$ . A energia mínima deve satisfazer a equação variacional:

$$\delta(E[\rho]) = 0 \quad (2.12)$$

O potencial de troca e correlação é dado pela derivada do funcional, e tem a seguinte forma:

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta[\rho]} \quad (2.13)$$



e o potencial de Hartree

$$\hat{V}_H = \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta[\rho]} \quad (2.14)$$

As equações de Kohn-Sham são definidas por um potencial externo efetivo  $V_{eff}(\vec{r})$  no qual as partículas não interagentes se movem, isto é,

$$\left[ -\frac{1}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i \quad (2.15)$$

onde

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \quad (2.16)$$

A densidade eletrônica exata do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$  de um sistema de  $N$  elétrons pode ser obtida por:

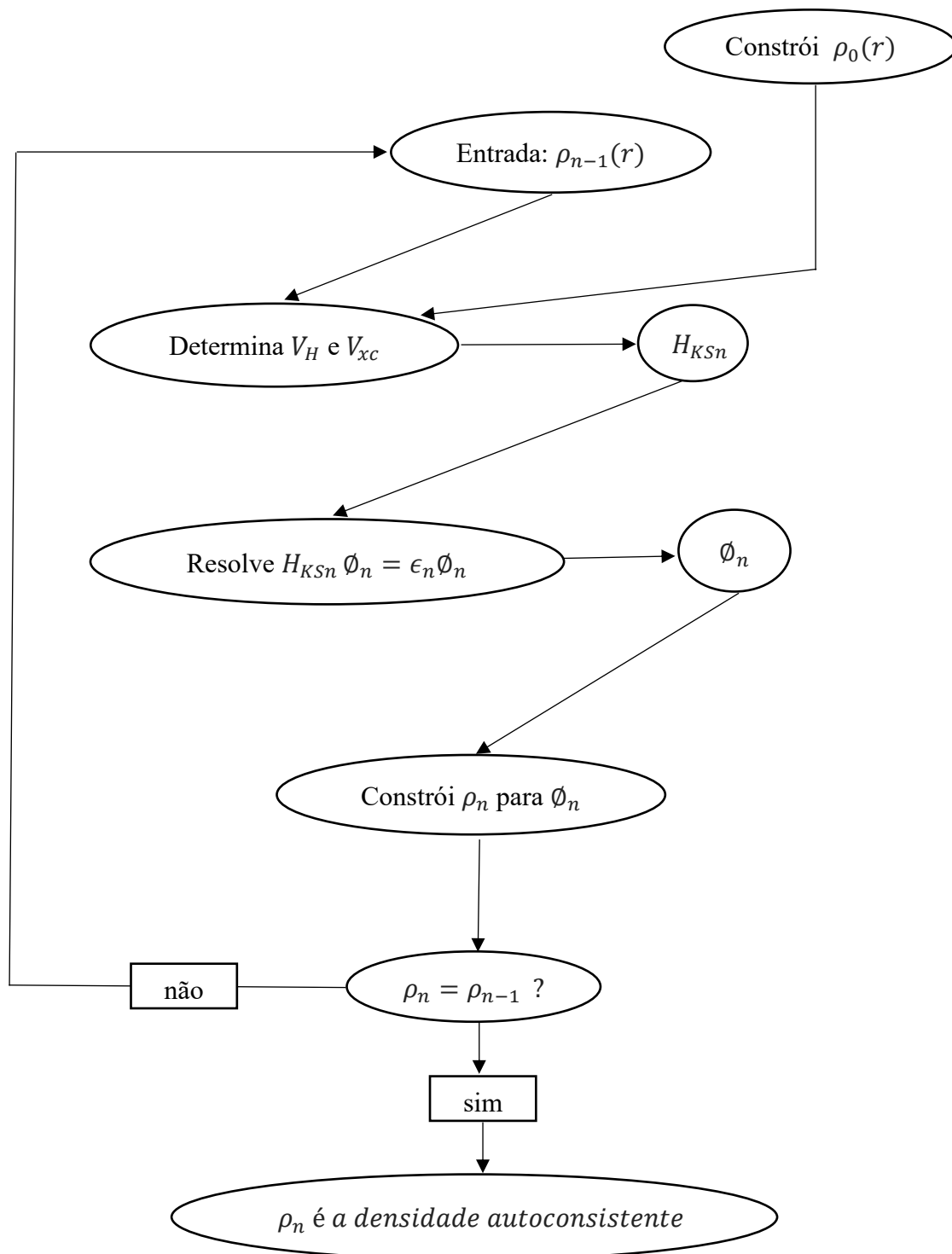
$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r})^* \phi_i(\vec{r}) \quad (2.17)$$

onde as funções de onda de uma única partícula  $\phi_i(\vec{r})$  são as  $N$  soluções de energia mais baixa das equações de Kohn-Sham,

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.18)$$

Nota-se pela formulação acima que o potencial efetivo necessita da densidade eletrônica, que por sua vez, necessita dos orbitais de Kohn-Sham ( $\phi_i$ ) para serem calculados. Um procedimento iterativo é adotado para resolver esse problema, como ilustrado na figura (2.1). Em detalhes, uma densidade de carga inicial  $\rho_0$  é dada como entrada e um hamiltoniano  $H_{KS1}$  é construído com ela. O problema de autovalor é resolvido e resulta em um conjunto  $\phi_1$ , que a partir dele constrói-se uma densidade  $\rho_1$ . Provavelmente,  $\rho_0$  será diferente de  $\rho_1$ . Agora,  $\rho_1$  é usado para construir  $H_{KS2}$  que renderá um  $\rho_2$ . O procedimento pode ser configurado de tal forma que ele convergirá

para uma densidade  $\rho_f$ . Essa, por sua vez, será a densidade eletrônica do estado fundamental procurada que servirá para o cálculo das propriedades do sistema.



**Figura 2.1** - Fluxograma para as  $n$ -ésimas interações do processo autoconsistente para determinar as equações de Kohn-Sham.

### 2.3.3 Funcional de troca e correlação eletrônico

O funcional de troca e correlação eletrônico não é conhecido e devem-se adotar aproximações para ele. Uma delas, bastante utilizada, é chamada Aproximação da Densidade Local (LDA). Ela é uma representação simplificada da verdadeira densidade eletrônica do sistema real e tem caráter local, tendo mais sucesso para descrever sistemas onde a densidade eletrônica varia lentamente. A energia de troca e correlação eletrônica total adotando essa aproximação é dada na forma [37]:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.19)$$

onde  $\epsilon_{xc}$  é a energia de troca e correlação por partícula do gás homogêneo de elétrons de densidade  $\rho(\vec{r})$  (ver equação (2.17)).

O funcional do tipo LDA falha para sistemas reais que não se comportam como um gás homogêneo, superestimando a energia de correlação eletrônica. As tentativas para melhorar a LDA foram introduzir correções não locais. A não homogeneidade da densidade eletrônica de um sistema pode ser resolvida através do gradiente da densidade eletrônica. Essa aproximação é chamada de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). Para essa aproximação, a energia de troca e correlação eletrônica pode ser escrita na forma:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.20)$$

Resumidamente, a GGA considera além da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  na região infinitesimal em torno de  $\vec{r}$ , o gradiente da densidade eletrônica  $\nabla \rho(\vec{r})$  nessa região. Na aproximação GGA existem diferentes parametrizações que originam diferentes funcionais, a mais popular é a abreviada por PBE proposto por Perdew, Burk e Ernzerhof [38] em 1996. Muitos outros funcionais do tipo GGA estão disponíveis atualmente e novos podem surgir. As várias parametrizações propostas são tanto semiempírica, quanto fundamentada em primeiros princípios.

Um fato importante a considerar é que ambos os funcionais do tipo LDA como o GGA subestimam os valores de *band gaps* de semicondutores e isolantes, e podem prever propriedades magnéticas (momentos magnéticos e estado fundamental) de

sistemas fortemente correlacionados em contradição com os previstos experimentalmente.

### 2.3.4 Método +U

Os funcionais de troca e correlação eletrônica baseados na LDA e na GGA falham ao descrever as propriedades eletrônicas e magnéticas dos materiais com elétrons fortemente correlacionados, ou seja, os metais terras raras ou de transição que possuem bandas d ou f parcialmente preenchidas [7, 8]. Em especial, os funcionais descritos anteriormente subestimam os valores de *band gaps* comparados com resultados experimentais, devidos os erros nas interações intra-atômicas de Coulomb (U) e troca (J) nos orbitais d e f.

Para contornar essas falhas nas abordagens LDA/GGA existem os métodos +U que corrige a forte interação de Coulomb dos elétrons localizados que não está corretamente descrita pela LDA ou GGA. Nos métodos LDA/GGA+U é necessário selecionar valores adequados para os parâmetros U e J, descritos pelo termo  $U_{eff}$  que se refere à diferença entre eles ( $U_{eff} = U - J$ ). Esses valores são tratados como parâmetros ajustáveis nos cálculos e são escolhidos para reproduzir as propriedades conhecidas de interesse.

Os métodos +U baseiam-se no uso da teoria Hartree-Fock (HF) para avaliar as interações locais entre elétrons localizados e a DFT para calcular todos os outros termos eletrônicos restantes. Isto pode ser alcançado ao escrever o funcional da energia total da seguinte forma [40]:

$$E^{DFT+U}[\rho, \{n_{ilm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + E^{local}[\{n_{ilm\sigma}\}] - E^{dc}[\{n_{il\sigma}\}] \quad (2.21)$$

onde  $E^{DFT+U}$  é a energia total do sistema com correções do método +U,  $E^{DFT}$  é a energia do sistema sem as correções,  $E^{local}$  é decorrente das interações locais entre elétrons localizados obtidos via teoria de HF e  $E^{dc}$  é o termo de dupla contagem que corrige as contribuições da energia total que estão incluídas tanto no  $E^{DFT}$  quanto no  $E^{local}$ . Esta última, por exemplo, depende do número de elétrons que ocupam

orbitais localizados  $\varphi_{l m \sigma}$ , centrados no átomo  $I$  e caracterizados pelo momento angular  $l$ , número quântico magnético  $m$  e de *spin*  $\sigma$ .

Como visto na equação anterior, o método +U introduz a necessidade de termos para as correções de dupla contagem no funcional da energia. Nesse sentido, diferentes metodologias foram criadas, a saber: correções do *Full Localized Limited* (FLL) [10] indicada para sistemas fortemente correlacionados, *Around Mean Field* - AMF [9] indicada para sistemas fracamente correlacionados e a da interpolação que deve ser aplicada para sistemas moderadamente correlacionados [11 - 12].

Nessa última metodologia +U, foi introduzido um parâmetro que a partir do seu resultado é possível classificar o sistema em estudo como forte, fraco ou moderadamente correlacionado. Assim, ao aplicá-lo em um sistema de interesse, é possível avaliar o caráter da correlação eletrônica do composto. Isso permitirá uma escolha eficiente do método +U a ser utilizado no cálculo. Nos sistemas em que ele foi testado, verificou-se que a determinação do referido parâmetro de avaliação é independente do valor de  $U_{eff}$  empregado no cálculo.

## 2.4 MÉTODO (L)APW

### 2.4.1 Base APW

Vários métodos baseados em DFT foram criados com o objetivo de resolver a equação (2.18) de Kohn-Sham [3,6]. Os métodos diferenciam entre si, quanto ao conjunto das funções de bases em que são expandidos os orbitais de Kohn-Sham. Para a escolha das funções de bases, deve-se levar em conta a sua eficiência e os custos computacionais para a resolução do problema.

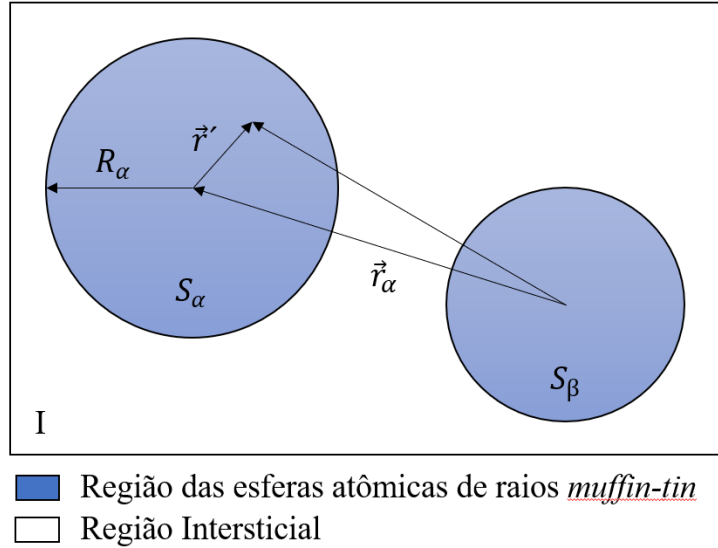
O conjunto de funções de base APW (*Augmented Plane Wave*) leva em consideração dois fatos. Um deles é que na região distante dos núcleos atômicos o potencial cristalino é aproximadamente plano, podendo ser descrito por funções do tipo ondas planas. O segundo é que nas regiões próximas dos núcleos atômicos, onde ocorrem grandes oscilações do potencial, é mais eficientemente descrever os estados eletrônicos, nessa região, por funções de onda do tipo atômicas.

Portanto, no método APW, o espaço cristalino é dividido em duas regiões.

Em torno dos núcleos atômicos, temos a região das esferas *muffin-tin*, de raio  $R_\alpha$ , onde é usada uma combinação linear de funções radiais vezes os harmônicos esféricos  $Y_{lm}(\vec{r})$ . O espaço restante, fora das esferas *muffin-tin*, é chamado de região intersticial e adotam-se as ondas planas como base. Usando esse conjunto de funções de base, os orbitais de Kohn-Sham ficam expressos por:

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{K}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2.22)$$

O símbolo  $\vec{k}$  representa o vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin,  $\vec{K}$  é o vetor de translação da rede recíproca e  $V$  o volume da célula unitária.  $S_\alpha$  corresponde à região denominada de esferas *muffin-tin* e  $I$  a região intersticial. Na figura (2.2) é feita uma ilustração da divisão do espaço cristalino em esferas *muffin-tin* e região intersticial.



**Figura 2.2** - Divisão de uma célula unitária em regiões das esferas *muffin-tin* e região intersticial, para um caso particular de uma célula com dois átomos.

O conjunto de funções de bases do tipo APW é dependente de  $\vec{k}$ . O vetor posição dentro das esferas é dado com respeito ao centro de cada esfera por  $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{r}_\alpha$ , como é possível ver na figura (2.2). Os ângulos  $\theta'$  e  $\phi'$  especificam a direção de  $\vec{r}'$  em

coordenadas esféricas. O símbolo  $Y_m^l$  é os harmônicos esféricos e  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  são os coeficientes a serem determinados. O termo  $u_l^\alpha(r', E)$  é a função radial que corresponde à solução da parte radial da equação de Schrödinger com a parte esférica do potencial cristalino.

Deve-se exigir que a onda plana fora da esfera coincida com a função dentro da esfera sobre a superfície da esfera em valor e inclinação. Para isso ser possível, deve-se expandir a onda plana em termo dos harmônicos esféricos, tal que:

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha} \sum_{\ell, m} i^\ell j_\ell(|\vec{k}+\vec{K}||\vec{r}'|) Y_m^{l*}(\vec{k}+\vec{K}) Y_m^l(\hat{r}) \quad (2.23)$$

onde  $j_l(x)$  é a função de Bessel de ordem  $l$ . No limite da esfera onde  $\vec{r}' = \vec{R}_\alpha$ , obtém-se a seguinte expressão para os coeficientes da expansão:

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} = \frac{4\pi e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_\ell(|\vec{k}+\vec{K}|R_\alpha) Y_m^{l*}(\vec{k}+\vec{K}) \quad (2.24)$$

Do ponto de vista computacional, é bastante caro resolver os problemas com autovetores não lineares para cada valor de  $\vec{k}$ , motivado por este problema, criaram o método LAPW que usa uma base mais elaborada do que a APW.

#### 2.4.2 Base LAPW

O problema com o método APW é que a função  $u_l^\alpha(r', E)$  precisa ser construída e ela é ainda desconhecida. O valor da energia  $E = \epsilon_{\vec{k}}^n$  do estado a ser determinado que defina a solução da parte radial, também é desconhecido. Um procedimento autoconsistente é necessário para obter  $u_l^\alpha(r', E_0)$  que é igual ao próprio valor da energia, tornando o custo computacional muito elevado. Por conta do fato descrito anteriormente, no método LAPW a função radial é calculada sem a dependência da energia. Isso é possível expandindo a função radial  $u_l^\alpha(r', E_0)$  em uma série de Taylor em torno de uma energia fixa  $E_0$ , isto é:

$$\begin{aligned}
u_l^\alpha(r', \epsilon_{\vec{k}}^n) &= u_l^\alpha(r', E_0) + u_l^\alpha(E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^n) \underbrace{\frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \Big|_{E=E_0}}_{\dot{u}_l^\alpha(r', E_0)} \\
&+ O(E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^n)^2
\end{aligned} \tag{2.25}$$

Substituindo os dois primeiros termos da equação (2.25) na expansão na base APW para um  $E_0$  fixo, temos a definição da base LAPW. A diferença de energia ( $E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^n$ ) é desconhecida, portanto, o coeficiente  $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  ainda não determinado, deve ser introduzido:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left( A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \tag{2.26}$$

Os coeficientes  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha$  e  $B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$  são determinados a partir das condições de contorno do problema na superfície das esferas atômicas.

A equação (2.26) ainda não é a definição final da base LAPW. Uma boa energia de linearização  $E_0$  na expansão da equação (2.25) é aquela que está perto do centro da banda de energia de um dado orbital atômico. Portanto, é vantajoso escolher  $E_0$  próximo ao centro da banda para o átomo  $\alpha$ , pois reduz o erro na linearização da energia.

A definição final da base LAPW é:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} \left( A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) \right) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \tag{2.27}$$



### 2.4.3 Tratamento dos efeitos relativísticos

Os efeitos relativísticos são importantes em muitos casos, e, por exemplo, não devem ser desconsiderados para descrever os elétrons próximos do núcleo atômico, bem como para determinar propriedades de compostos com elementos com número atômico superior a 54 [3].

Nos métodos de estrutura eletrônica baseados na DFT, há a possibilidade de realizar cálculos na forma não relativística, escalar relativística e totalmente relativística. No método LAPW, por exemplo, podem-se desconsiderar os efeitos relativísticos na região intersticial (região I da figura (2.2)) e incorporá-los apenas nas regiões atômicas próximas do núcleo, isto é, nas esferas *muffi-tin* [16, 41]. Além disso, nele, os estados de caroços são tratados de forma totalmente relativista, isto é, resolvendo um hamiltoniano de Dirac completo. Por outro lado, os estados de valência podem ser tratados de maneira escalar relativística e com a inclusão da interação *spin*-órbita. O tratamento escalar relativístico inclui as correções relativísticas associadas com o termo de massa-velocidade e de Darwin, porém não inclui a interação *spin*-órbita.

A introdução do acoplamento *spin*-órbita é obtida através de um segundo tratamento variacional que usa as bases de autofunções escalares relativísticas determinadas inicialmente (primeiro tratamento variacional).

## 2.5 MAGNETISMO VIA DFT

### 2.5.1 Magnetismo colinear

Até o momento, foi discutida a DFT em termos da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  (ou de partícula) como variável fundamental. Uma formulação que emprega uma densidade para cada *spin*,  $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$  e  $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ , irá funcionar como duas variáveis fundamentais [42]. Para reproduzir ambas as densidades de *spin* no sistema não interagente, é preciso aplicar dois potenciais efetivos  $V_{s,\uparrow}(\vec{r})$  e  $V_{s,\downarrow}(\vec{r})$ . Esta formulação na DFT é conhecida como *spin*-DFT (SDFT). Suas variáveis fundamentais  $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$  e  $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$  podem ser usadas para calcular a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  e a densidade de magnetização de *spin*  $m(\vec{r})$ , como são mostrados nas equações a seguir:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad (2.28)$$

$$m(\vec{r}) = \mu_0(\rho_{\uparrow}(\vec{r}) - \rho_{\downarrow}(\vec{r})) \quad (2.29)$$

onde  $\mu_0 = \frac{q\hbar}{2mc}$  é o magneton de Bohr. Dessa forma, o teorema de Hohenberg-Kohn e as equações de Kohn-Sham podem ser reformulados para SDFT, apenas anexando um índice de *spin up* ou *down* nas densidades de carga eletrônica.

Dessa forma, as equações de Kohn-Sham na SDFT podem ser escritas na forma:

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{s\sigma}(\vec{r}) \right] \phi_{i\sigma}(\vec{r}) = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(\vec{r}) \quad (2.30)$$

onde  $V_{s\sigma}(\vec{r}) = V_{\sigma}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc,\sigma}(\vec{r})$  se refere ao potencial efetivo sentido pela partícula  $i$  de *spin*  $\sigma = \pm 1$ . O termo associado à troca e correlação eletrônica fica na forma:

$$V_{xc,\sigma}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{SDFT}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho_{\sigma}(\vec{r})} \quad (2.31)$$

Quando a direção dos *spins* não for única no espaço, é necessária uma formulação da SDFT para a magnetização de *spin* que não seja um escalar, mas um vetor de três componentes  $\vec{m}(\vec{r})$ , como descrito na próxima subseção.

### 2.5.2 Magnetismo não colinear

Considere o hamiltoniano de Kohn-Sham para um sistema magnético qualquer, temos [43]:

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_{eff} + \mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_{eff} \quad (2.32)$$

onde a interação de *spins* com o campo magnético efetivo é expressa pelo produto escalar:  $\mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_{eff}$ . O potencial efetivo e o campo magnético efetivo são as somas

$$V_{eff} = V_{ext} + V_H + V_{xc} \quad (2.33)$$

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_{ext} + \vec{B}_{xc} \quad (2.34)$$

onde as expressões para o potencial de troca e campo de troca são:

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}(\rho, \vec{m})}{\partial \rho} \quad (2.35)$$

$$\vec{B}_{xc} = \frac{\partial E_{xc}(\rho, \vec{m})}{\partial \vec{m}} \quad (2.36)$$

Na LSDA  $E_{xc}(n, \vec{m}) = \int \rho \epsilon_{xc}(\rho, m) dr^3$  e, portanto:

$$V_{xc} = \rho \epsilon_{xc}(\rho, m) + \frac{\partial E_{xc}(\rho, m)}{\partial \rho} \quad (2.37)$$

$$\vec{B}_{xc} = \frac{\partial \epsilon_{xc}(\rho, m)}{\partial m} \hat{m} \quad (2.38)$$

A última equação mostra que  $\vec{B}_{xc}$  é paralelo ao versor da densidade de magnetização  $\hat{m}$ .

No caso do magnetismo colinear, os momentos estão alinhados ao longo de uma única direção arbitrária. O eixo de quantificação do *spin* (coordenadas de *spin* do eixo z) pode ser mantido ao longo de  $\hat{m}$ , portanto, o componente x e y do campo de troca desaparecem, resultando em:

$$\vec{\sigma} \cdot \vec{B}_{ext} = \sigma_z B_{eff} \quad (2.39)$$

Como  $\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ , a matriz do potencial é diagonal no espaço do *spin*, tal que:

$$V = V_{eff}I + B_{eff} \cdot \sigma_z = \begin{pmatrix} V_{eff} + \mu_B B_{eff} & 0 \\ 0 & V_{eff} - \mu_B B_{eff} \end{pmatrix} \quad (2.40)$$

Dessa forma, os termos *up* e *down* do Hamiltoniano estão desacoplados. Cada parte é configurada e diagonalizada separadamente.

No caso não colinear,  $\hat{m}$  varia no espaço e os três componentes do produto escalar  $\mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B}_{eff}$  devem ser levados em considerações. Como  $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$  e  $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ , a matriz do potencial é da forma:

$$V = V_{eff}I + \mu_B \vec{B}_{eff} \cdot \vec{\sigma} = \begin{pmatrix} V_{eff} + \mu_B B_z & \mu_B (B_x - iB_y) \\ \mu_B (B_x + iB_y) & V_{eff} - \mu_B B_z \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

A matriz 2x2 no espaço do *spin* deve ser diagonalizada e para fazer isso, são necessárias funções de base do tipo *spinor*.

### 3 DETALHES DOS CÁLCULOS

Foram utilizados o código WIEN2k [13] e Elk [14] para realização dos cálculos magnéticos colineares a serem apresentados, enquanto os cálculos das ordens magnéticas não colineares foram obtidos apenas com o Elk. Em ambos os códigos são implementados o método de cálculo de estrutura eletrônica denominada de FP-LAPW. Portanto, empregam o mesmo conjunto de funções de base e têm diversas outras características semelhantes. A interação *spin*-órbita (SO) foi considerada em todos os cálculos e aplicada a todos os átomos dos sistemas em estudo.

Entre alguns parâmetros que foram empregados para a realização dos cálculos em ambos os códigos foram os raios das esferas atômicas  $R_{MT}$  (ou *muffin-tin sphere radii*) e os estados de valência para cada átomo, descritos na tabela (3.1). Dentro das esferas atômicas, as ondas parciais foram expandidas com  $l_{max}=10$  (valor máximo do momento angular para a expansão em harmônicos esféricos do produto de dois orbitais) e nas regiões intersticiais, a quantidade de ondas planas foi determinada por  $K_{max} = 7/R_{MT}$  ( $K_{max}$  é a magnitude do maior vetor da rede recíproca). A densidade de carga foi expandida em série de Fourier em  $G_{max} = 16$  (magnitude do maior vetor  $G$  na expansão de Fourier do produto de dois orbitais). A energia de corte para separar os estados de valência e de caroço foi de -7,0 Ry e foram utilizados 10 pontos  $\vec{k}$  na primeira zona de Brillouin. Testes com mais pontos  $\vec{k}$  foram realizados, mas não levaram a resultados diferentes.

**Tabela 3.1** - Tratamento dos estados eletrônicos dos átomos do  $\text{LuMnO}_3$  em ambos grupos espaciais cristalográficos  $P6_3cm$  e  $P6_3$  e os respectivos raios das esferas *muffin-tin*.

Átomos	Estados eletrônicos de valência	$R_{MT}$ (u.a)
Lutécio ( $^{71}\text{Lu}$ )	$5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^1 6s^2$	2,1
Manganês ( $^{25}\text{Mn}$ )	$3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$	1,8
Oxigênio ( $^8\text{O}$ )	$2s^2 2p^4$	1,5

O processo para a inicialização dos cálculos requer também algumas informações cristalográficas do material em estudo. Entre essas, podemos citar os parâmetros de rede, as posições dos átomos constituintes (ver tabela (3.2)) e grupo espacial do sólido. Essas informações foram obtidas a partir dos dados experimentais existentes na literatura [27, 28]. Não foram realizadas otimizações de posições atômicas

ou de parâmetros de rede. Ambas as células unitárias  $P6_3$  e  $P6_3cm$  possuem 30 átomos ou seis fórmulas químicas por célula unitária. Porém, para o grupo espacial  $P6_3$  existem nove átomos cristalograficamente não equivalentes, enquanto o  $P6_3cm$  possui apenas sete. Os parâmetros de rede para ambos os grupos espaciais são bastante próximos:  $a = b = 6,0268 \text{ \AA}$  e  $c = 11,3645 \text{ \AA}$ , para o grupo espacial  $P6_3cm$ , enquanto o grupo espacial  $P6_3$  possui  $a = b = 6,0287 \text{ \AA}$  e  $c = 11,3845 \text{ \AA}$ .

**Tabela 3.2** - Coordenadas atômicas e posições Wyckoff para o grupo espacial cristalográfico  $P6_3cm$  e  $P6_3$ , obtidos à temperatura de 10 K e 12 K, respectivamente.

Átomo	Posição Wyckoff	$P6_3cm$		
		x	y	z
Lu1	2a	0	0	0,27882(1)
Lu2	4b	1/3	2/3	0,23191(9)
Mn	6c	0,32987(1)	0	0
O1	6c	0,30122(5)	0	0,16319(9)
O2	6c	0,64093(6)	0	0,33632(1)
O3	2a	0	0	0,47736(1)
O4	4b	1/3	2/3	0,02112(1)

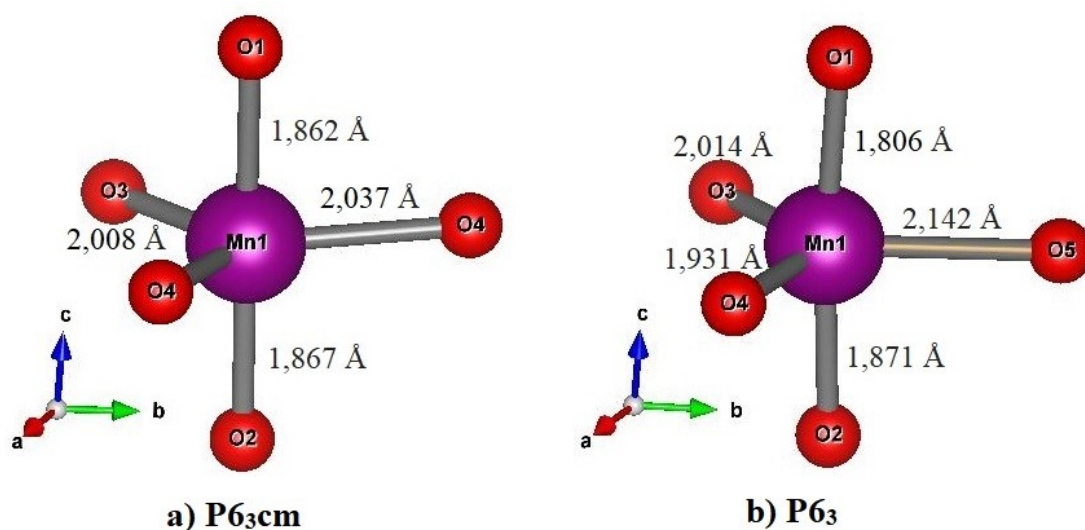
  

Átomo	Posição Wyckoff	$P6_3$		
		x	y	z
Lu1	2a	0	0	0,2674(6)
Lu2	2b	1/3	2/3	0,2130(8)
Lu3	2b	1/3	2/3	0,7256(8)
Mn	6c	0,3144(5)	-0,0245(0)	0
O1	6c	0,2971(2)	-0,0057(3)	0,1578(8)
O2	6c	0,6468(3)	0,0078(2)	0,3366(0)
O3	2a	0	0	0,4646(1)
O4	2b	1/3	2/3	0,0172(9)
O5	2b	1/3	2/3	0,5054(0)

Para melhor destacar as possíveis diferenças estruturais para os dois grupos espaciais em estudo ( $P6_3$  e  $P6_3cm$ ), a seguir, compararemos as estruturas locais por volta dos íons de  $Mn^{3+}$  e  $Lu^{3+}$ .

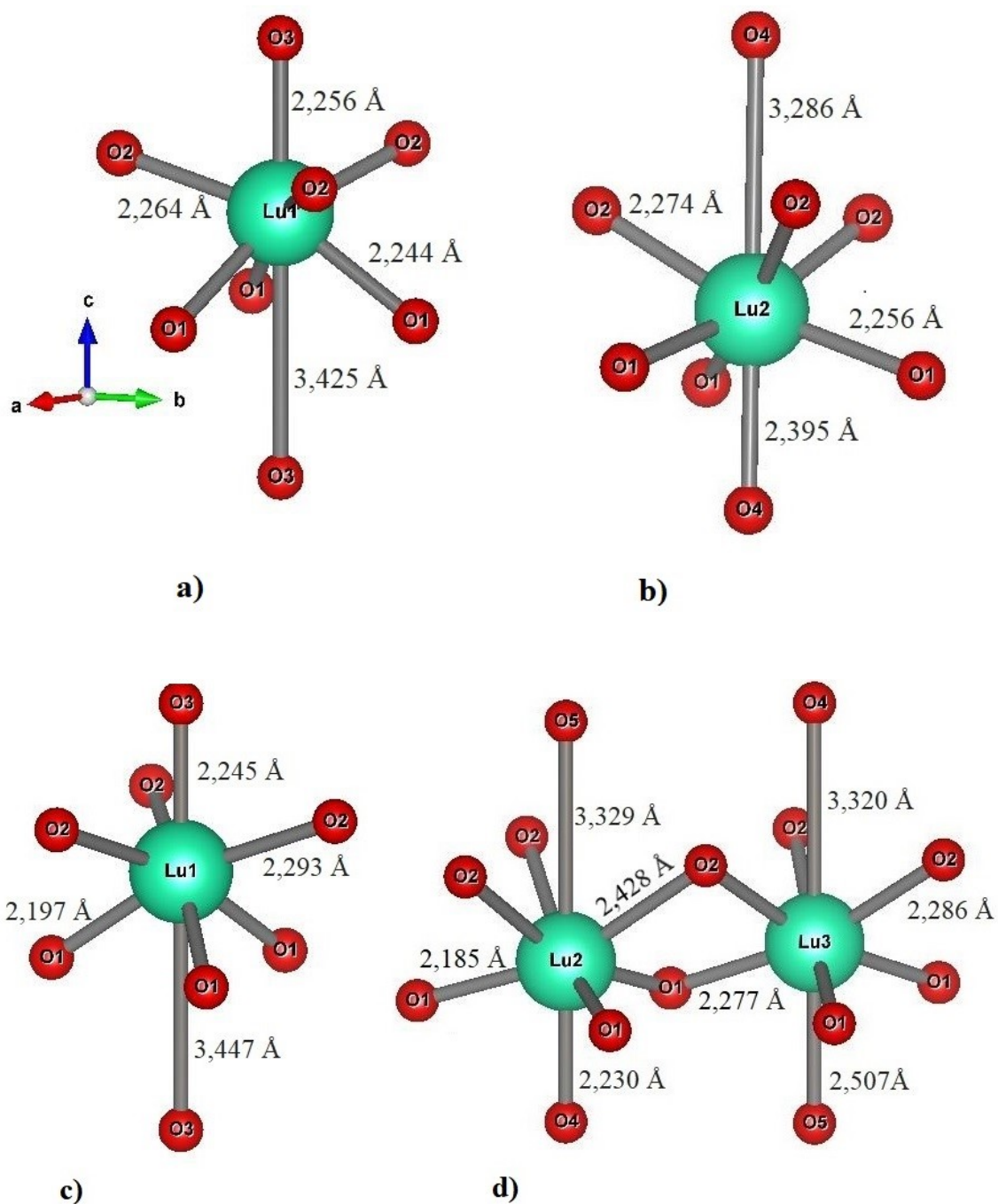
Os íons  $Mn^{3+}$  estão localizados no centro de uma estrutura bipiramidal trigonal ( $MnO_5$ ), que são coordenados por cinco íons de oxigênio (O), com dois íons apicais ( $O_{ap}$ ) e três íons no plano ( $O_{in}$ ), como ilustrado na figura (3.1). No grupo espacial  $P6_3cm$ , ver figura (3.1a), há dois átomos de oxigênio O4, enquanto na estrutura  $P6_3$ , ver

figura (3.1b), o átomo de oxigênio O4 transforma-se em O4 e O5. Em outras palavras, possuem diferentes posições cristalográficas.



**Figura 3.1** - Bipirâmida trigonal  $MnO_5$  do  $LuMnO_3$ : (a) grupo espacial  $P6_3cm$  e (b) grupo espacial  $P6_3$ . Os respectivos comprimentos de ligações entre pares de átomos Mn-O são fornecidos nas figuras.

Os íons de  $Lu^{3+}$ , por sua vez, são coordenados por oito íons de oxigênio, dois nas posições apicais e seis nas posições equatoriais, ver na figura (3.2a - 3.2d). O plano basal possui três átomos idênticos de oxigênio na parte superior e três na parte inferior. No grupo espacial  $P6_3cm$ , ver figura (3.2a e 3.2b), os átomos de Lu têm duas posições Wyckoff distintas, 2a (Lu1) e 4b (Lu2), enquanto na estrutura  $P6_3$ , ver figura (3.2c e 3.2d), os átomos de Lu são colocados em três posições 2a (Lu1), 2b (Lu2) e 2b (Lu3).



**Figura 3.2** - Estrutura local por volta do Lu nos grupos espaciais  $P6_3cm$  (a)-(b) e  $P6_3$  (c)-(d). Os respectivos comprimentos de ligações entre os pares de átomos Lu-O são fornecidos nas figuras.

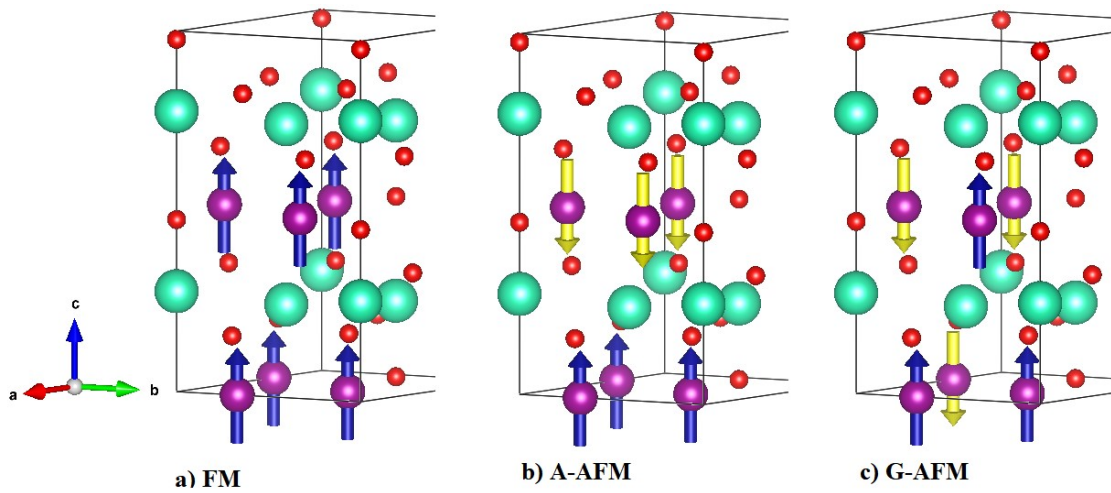
Os funcionais de troca e correlação avaliados foram o LDA e o GGA, que geralmente subestimam o valor da energia de *band gap* ( $E_g$ ) de semicondutores e isoladores. Porém, abandonamos o GGA por dois motivos: (1) ele também errou na descrição de  $E_g$  e (2) é sabido que é mais difícil obter convergências dos cálculos de ordens magnéticas não colineares com o GGA. Para melhorar a descrição da  $E_g$ , aplicamos o método +U, LSDA+U, sendo o U aquele que se conhece propriamente



como sendo o  $U_{eff} = U - J$ . Aplicamos um valor de  $U_{eff}$  de 4,0 eV nos orbitais 3d do Mn. Esse valor foi adotado tendo com referência os trabalhos de Das *et al.* [35] e Kumagi *et al.* [44], que também estudaram esse sistema utilizando o método PAW implementado no VASP.

Considerando os diferentes métodos +U existentes na literatura e descritos na subseção 2.3.4, realizamos cálculos com os três diferentes métodos (FLL, interpolação e o AMF) para avaliar qual deles melhor descreveria as propriedades do sistema em estudo. Foi feita essa avaliação na estrutura magnética colinear do estado fundamental do h-LuMnO<sub>3</sub> para os dois diferentes grupos espaciais cristalográficos.

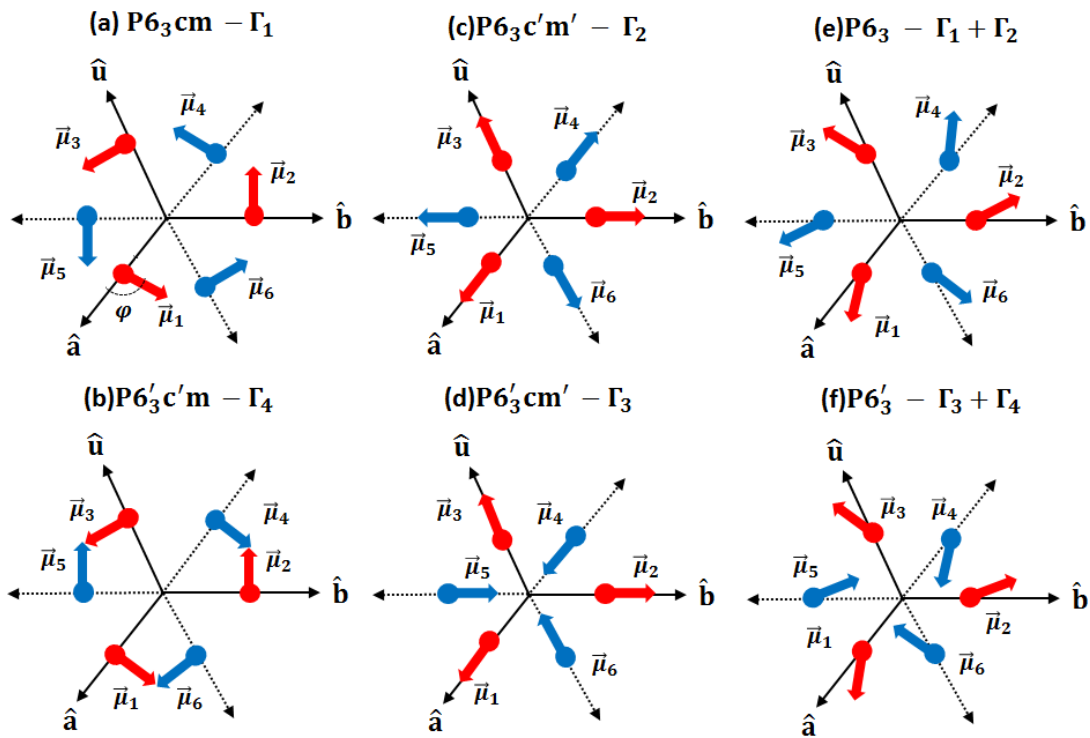
Foram realizados inicialmente cálculos com as estruturas magnéticas colineares do tipo ferromagnético (FM), antiferromagnética do tipo A (A-AFM) e do tipo G (G-AFM). A disposição dos momentos magnéticos dos átomos de Manganês na célula cristalina do h-LuMnO<sub>3</sub> é mostrada na figura (3.3). Embora alguns desses cálculos para o grupo espacial do P6<sub>3</sub>cm do h-LuMnO<sub>3</sub> tenha sido reportado na literatura [27], recalculou-se, pois aqui se pretende avaliar se a ordem magnética colinear influencia ou não na resposta do qual será o grupo espacial cristalográfico energeticamente mais favorável para o h-LuMnO<sub>3</sub>.



**Figura 3.3** - Tipos de ordens magnéticas colineares para o h-LuMnO<sub>3</sub>. (a) Ferromagnética, (b) antiferromagnética do tipo A (A-AFM) e (c) antiferromagnética do tipo G (G-AFM). As esferas de cor roxa representam os átomos de Mn, as setas atravessando essas esferas representam a orientação relativa dos momentos magnéticos de cada átomo na célula magnética.

As estruturas magnéticas não colineares que simulamos neste trabalho foram aquelas que a literatura experimental reportou como provável até o momento. Essas estruturas magnéticas são identificadas pelos grupos espaciais magnéticos  $P6_3c'm'$ ,  $P6'_3cm'$ ,  $P6'_3c'm$  e  $P6'_3$  ou através das representações irredutíveis ( $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$  e  $\Gamma_3 + \Gamma_4$ ). As ilustrações das disposições dos momentos magnéticos na célula unitária do h-LuMnO<sub>3</sub> podem ser encontradas na figura (3.4). No caso da configuração  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  assumiu-se o valor de  $\varphi = 80^\circ$  como sugerido no trabalho de Park *et al.* [29]. Esse ângulo não foi mantido fixo durante os cálculos autoconsistentes, isto é, ele é livre para aumentar, diminuir ou fica com o mesmo valor no final da convergência do cálculo.

No código Elk, onde foram simuladas essas estruturas magnéticas, existe a possibilidade de acionar inicialmente um campo magnético nas esferas atômicas em dadas direções e com a evolução dos ciclos autoconsistentes, esse campo magnético vai sendo desativado para que o sistema relaxe em uma dada configuração de *spin*. Essa foi a estratégia adotada para a obtenção dos resultados a serem apresentados na seção de cálculos magnéticos não colineares.



**Figura 3.4** - Representação esquemática das possíveis estruturas magnéticas não colineares unidimensionais do composto h-LuMnO<sub>3</sub>. Os correspondentes grupos espaciais magnéticos e as representações irredutíveis também são identificadas. As setas vermelhas e azuis indicam as direções de *spin* do Mn que se encontram nos planos a-b adjacentes da célula unitária hexagonal, separadas por  $c/2$  ao longo do eixo c. Essa figura foi publicada originalmente na ref. [45].

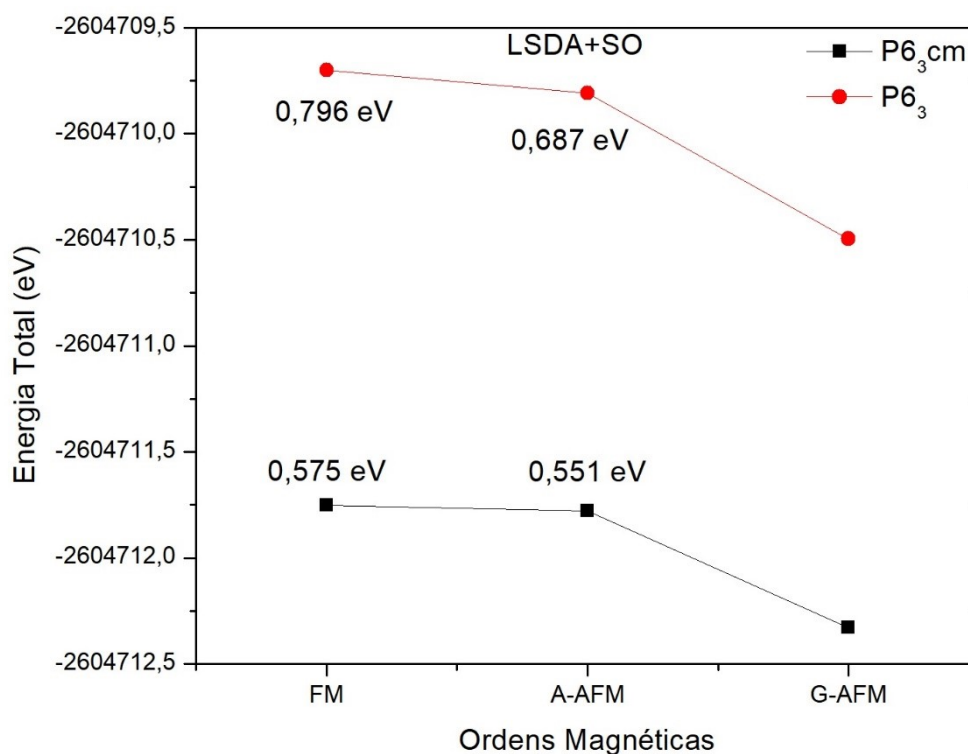
Todos os cálculos foram realizados no Laboratório de Computação de Alto Desempenho da Universidade Federal de Sergipe (LCAD-UFS). O LCAD é formado por um sistema computacional em *cluster* SGI Altix ICE 8400 EX, disponibilizado para comunidade científica da UFS através de acesso remoto em rede *Gigabit Ethernet*. Esse cluster é composto por vinte e quatro nós de processamento e oito processadores (Intel) superpotentes, que através de um nó de *login* remoto, o sistema promove o acesso aos multiusuários em rede. As versões dos códigos Elk e WIEN2k instalados no LCAD e utilizados para este trabalho foram WIEN2k 14.1 e Elk 4.3.6.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 MAGNETISMO COLINEAR

Nesta dissertação, os cálculos foram realizados para investigar as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas do composto  $\text{h-LuMnO}_3$ , correspondendo aos grupos espaciais cristalográficos (GEC's)  $\text{P6}_3\text{cm}$  e  $\text{P6}_3$ . Nesta seção, são apresentados os cálculos considerando três configurações magnéticas colineares: FM, A-AFM e G-AFM. É sabido da literatura que o magnetismo do  $\text{LuMnO}_3$  é não colinear abaixo de  $T_N$ , mas realizamos inicialmente cálculos com ordens magnéticas colineares para investigar se a colinearidade dos *spins* influencia na resposta do grupo espacial cristalográfico (GEC) do estado fundamental do  $\text{h-LuMnO}_3$ .

Os cálculos ilustrados na figura (4.1) foram realizados considerando a LSDA e com a interação *spin*-órbita (SO) para os dois GEC's investigados neste trabalho ( $\text{P6}_3\text{cm}$  e  $\text{P6}_3$ ). No eixo vertical temos o valor da energia total para cada uma das configurações magnéticas representadas no eixo horizontal. Os valores em eV nos pontos indicados para cada ordem magnética representam a diferença de energia entre àquela configuração magnética (CM) e a de menor energia total (G-AFM). Da figura (4.1), nota-se que a CM colinear do tipo G-AFM é a mais favorável energeticamente. Essa conclusão é independente do GEC em estudo, mostrando a importância da frustração magnética para o composto em estudo. Da figura (4.1) infere-se também que o composto no GEC  $\text{P6}_3\text{cm}$ , para qualquer uma das CM, deve ser o seu estado fundamental, com uma diferença de energia de 1,83 eV em relação GEC  $\text{P6}_3$ .



**Figura 4.1** - Energia total em função das configurações magnéticas colineares (FM, A-AFM e G-AFM) para os dois diferentes grupos espaciais cristalográficos (P6<sub>3</sub>cm e P6<sub>3</sub>).

Como descrito em outras partes dessa dissertação, é sabido que o funcional de troca e correlação LSDA subestima o valor do *band gap* de sistemas semicondutores e isolantes. Especialmente, em compostos com metais de transição cujos estados 3d ou 4f são parcialmente ocupados. No caso particular do h-LuMnO<sub>3</sub>, verifica-se que além do potencial de troca e correção, o tipo de ordem magnética simulada, através da interação de *exchange*, também influencia nessa propriedade do sistema. Pode-se conferir esse fato a partir da comparação dos valores obtidos da energia de *band gap* para as três CM e considerando os dois GEC's, mostrado na tabela (4.1). Os estados FM e A-AFM foram obtidos sem *band gap*, informando erroneamente que o sistema em estudo é metálico. Com a configuração de *spin* do tipo G-AFM, verifica-se a abertura da energia de *band gap*, embora subestimada em relação ao valor estimado experimentalmente (1,1 eV) [17].

**Tabela 4.1** - Energia de *band gap* para as diferentes configurações magnéticas colineares (FM, A-AFM e G-AFM) e para os dois grupos espaciais cristalográficos estudados (P6<sub>3</sub>cm e P6<sub>3</sub>).

	P6 <sub>3</sub> cm	P6 <sub>3</sub>
FM	Metal	Metal
A-AFM	Metal	Metal
G-AFM	0,46	0,58

Com o objetivo de melhorar a descrição das propriedades magnéticas e eletrônicas do composto em estudo, aplicou-se o método LSDA+U. Porém, como visto, existem diferentes métodos +U. Nesse sentido, empregou-se inicialmente o método +U da interpolação (INT), o qual pode avaliar através de um dado parâmetro o método +U mais apropriado para o composto. O resultado encontrado indicou que o LuMnO<sub>3</sub> é um sistema fracamente correlacionado e que o método +U devido à AMF é o mais apropriado para a descrição dos termos de dupla contagem introduzidos.

Na tabela (4.2) são feitas algumas comparações entre os valores da energia de *band gap* ( $E_g$ ) e do momento magnético de *spin* ( $\mu_S$ ) do átomo de Mn. Mostram-se os resultados obtidos quando calculado com os dois métodos +U (AMF e INT) para a CM do tipo G-AFM. O  $U_{eff}$  empregado foi de 4,0 eV para os estados 3d do átomo de Mn. O emprego desse valor foi motivado pelo trabalho de Das *et al* [35] e Kumagai *et al.* [44]. Não foram encontrados na literatura resultados acerca do  $E_g$  e do  $\mu_S$  do átomo de Mn para o GEC P6<sub>3</sub>. Nota-se que as  $E_g$  encontradas nos dois métodos +U são as mesmas, as quais concordam com o experimental de Souchkov *et al.* [17]. Para o GEC P6<sub>3</sub> os valores de  $E_g$  são um pouco maiores que no GEC P6<sub>3</sub>cm. Porém, os momentos magnéticos de *spin* em ambos os grupos espaciais cristalográficos são similares. Verifica-se que o  $\mu_S$  calculado encontra-se no intervalo previsto pelos trabalhos experimentais, porém concordando melhor com o resultado publicado por Katsufuji e colaboradores [25]. Pode-se concluir que os resultados aqui obtidos estão em melhor concordância com os experimentais do que àqueles previamente calculados.

**Tabela 4.2** - Valores dos momentos magnéticos de *spin* ( $\mu_S$ ) do átomo de Mn e a energia de *band gap* ( $E_g$ ) para a configuração magnética G-AFM. O funcional de troca e correlação eletrônica foi a LSDA com o método +U com um valor de  $U_{eff}$  de 4 eV. Os valores calculados estão sendo comparados com os experimentais e teóricos.

	P6 <sub>3</sub> cm		P6 <sub>3</sub>	
	$E_g$ (eV)	$\mu_S$ ( $\mu_B$ /átomo)	$E_g$ (eV)	$\mu_S$ ( $\mu_B$ /átomo)
AMF	1,14	2,99	1,32	2,97
INT	1,14	3,00	1,35	3,00
Experimental	1,10 <sup>a</sup>	2,48 - 3,30 <sup>b</sup>	-	-
Outros cálculos	1,43 - 2,00 <sup>c</sup>	2,84 <sup>d</sup>	-	-

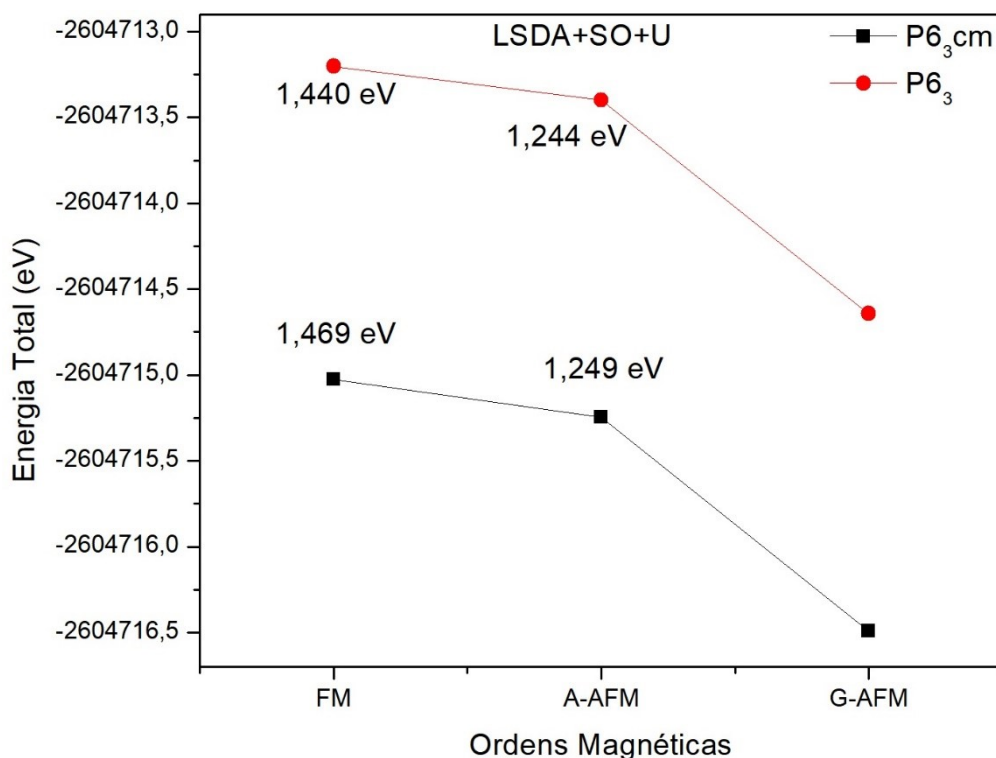
<sup>a</sup>) Ref. [17].

<sup>b</sup>) Valores obtidos das refs. [32], [25] e [29]

<sup>c</sup>) Valores obtidos das refs. [46], [34] e [35]

<sup>d</sup>) Ref. [47].

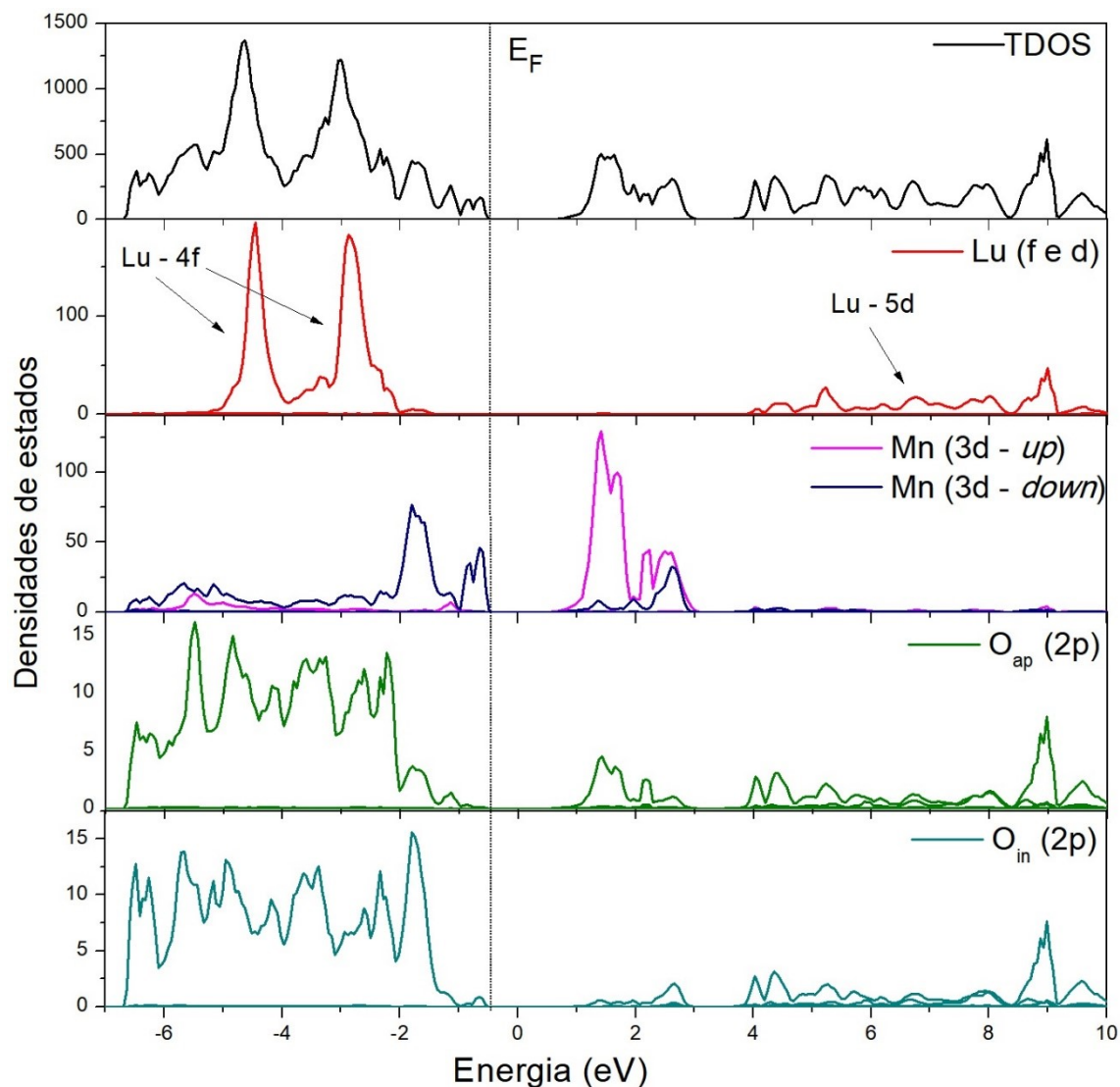
Para avaliar os efeitos do método +U (AMF) na avaliação do GEC mais energeticamente favorável, mostra-se agora a figura (4.2). Novamente, obteve-se que o GEC P6<sub>3</sub>cm é o de menor energia total, independente das ordens magnéticas colineares. Nota-se que a principal diferença entre os resultados da figura (4.1) e da figura (4.2) é de baixar ainda mais a energia total das configurações magnéticas do tipo G-AFM. Considerando agora o método +U, a diferença de energia entre o GEC P6<sub>3</sub> e o P6<sub>3</sub>cm é de 1,85 eV.



**Figura 4.2** - Gráfico dos cálculos considerando LSDA+SO+U com para o método +U AMF com um valor de  $U_{eff}$  de 4 eV.

Tendo em vista que a ordem magnética do tipo G-AFM é a de menor energia, independente do GEC, aqui estudado, nas figuras (4.3) (GEC P6<sub>3</sub>cm) e (4.5) (GEC P6<sub>3</sub>) serão apresentadas as estruturas eletrônicas do composto calculado com o método LSDA+SO+U (com  $U_{eff} = 4,0$  eV nos orbitais 3d do Mn). Foram calculadas as densidades de estado total (TDOS) e parcial (PDOS). A PDOS é projetada sobre os orbitais atômicos do material. Para o átomo magnético, Mn em nosso caso, a PDOS tem diferentes contribuições de *spin up* (3d *up* – na legenda) e *down* (3d *down* – na legenda). A resultante entre essas duas contribuições fornece o momento magnético de *spin* apresentado na tabela (4.2). A PDOS dos átomos de oxigênios para o LuMnO<sub>3</sub> é distinguida separadamente para os átomos de oxigênios que ocupam as posições apicais (O<sub>ap</sub>) e nos planos (O<sub>in</sub>) da bipirâmide MnO<sub>5</sub> (ver figura (3.1)). A linha vertical pontilhada separa os estados ocupados dos desocupados, isto é, corresponde a energia de Fermi ( $E_F$ ). Estados abaixo da  $E_F$  são completamente ocupados (banda de valência) e acima dela são totalmente desocupados (banda de condução).



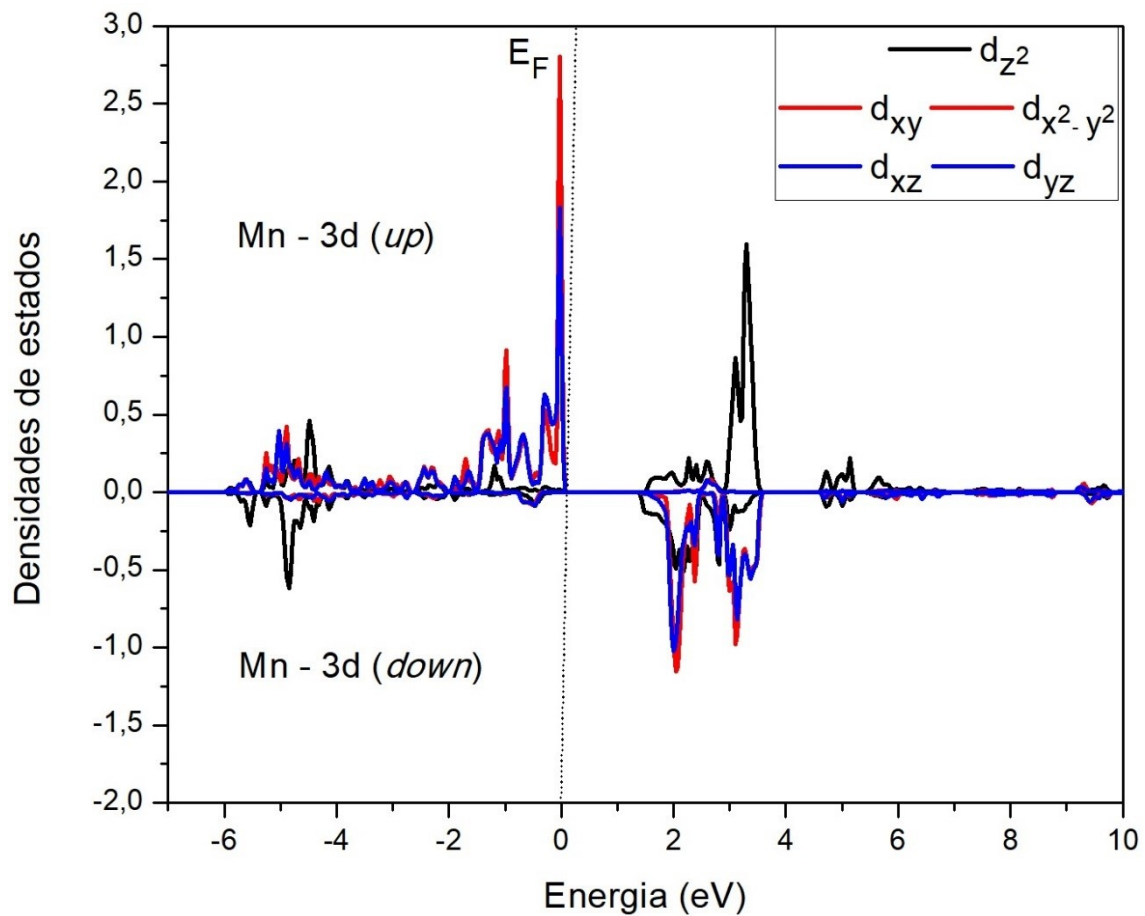


**Figura 4.3** - Densidade de estados do  $\text{LuMnO}_3$  para o grupo espacial  $P6_3cm$ . Os blocos de cima para baixo são respectivamente: densidade de estados total do  $\text{LuMnO}_3$ , as demais são densidades de estados parciais 5d e 4f do Lu, 3d *up* e *down* do Mn e 2p dos Oxigênios.

Os estados eletrônicos predominantes no topo da banda de valência e fundo da banda de condução são devidos aos orbitais 3d do Mn. Porém, esses estados estão hibridizados com os orbitais 2p dos ( $O_{ap}$  e  $O_{in}$ ). Os dois picos mais intensos na banda de valência são devidos aos estados 4f do Lu. Eles também se encontram hibridizados com os estados 2p dos oxigênios ( $O_{ap}$  e  $O_{in}$ ). Para as energias mais altas da banda de condução (acima de 4 eV), são os estados 5d do Lu hibridizados com estados 2p dos oxigênios ( $O_{ap}$  e  $O_{in}$ ) que determinam a forma da TDOS nessa faixa da energia. De modo geral, esses resultados são semelhantes àqueles previamente publicados por Sousa *et al.* [46], o qual empregou DFT mais o potencial de correlação eletrônica modificado de Becke-Johnson por Tran e Blaha. Porém, a  $E_g$  obtida aqui (1,14 eV) concorda com o

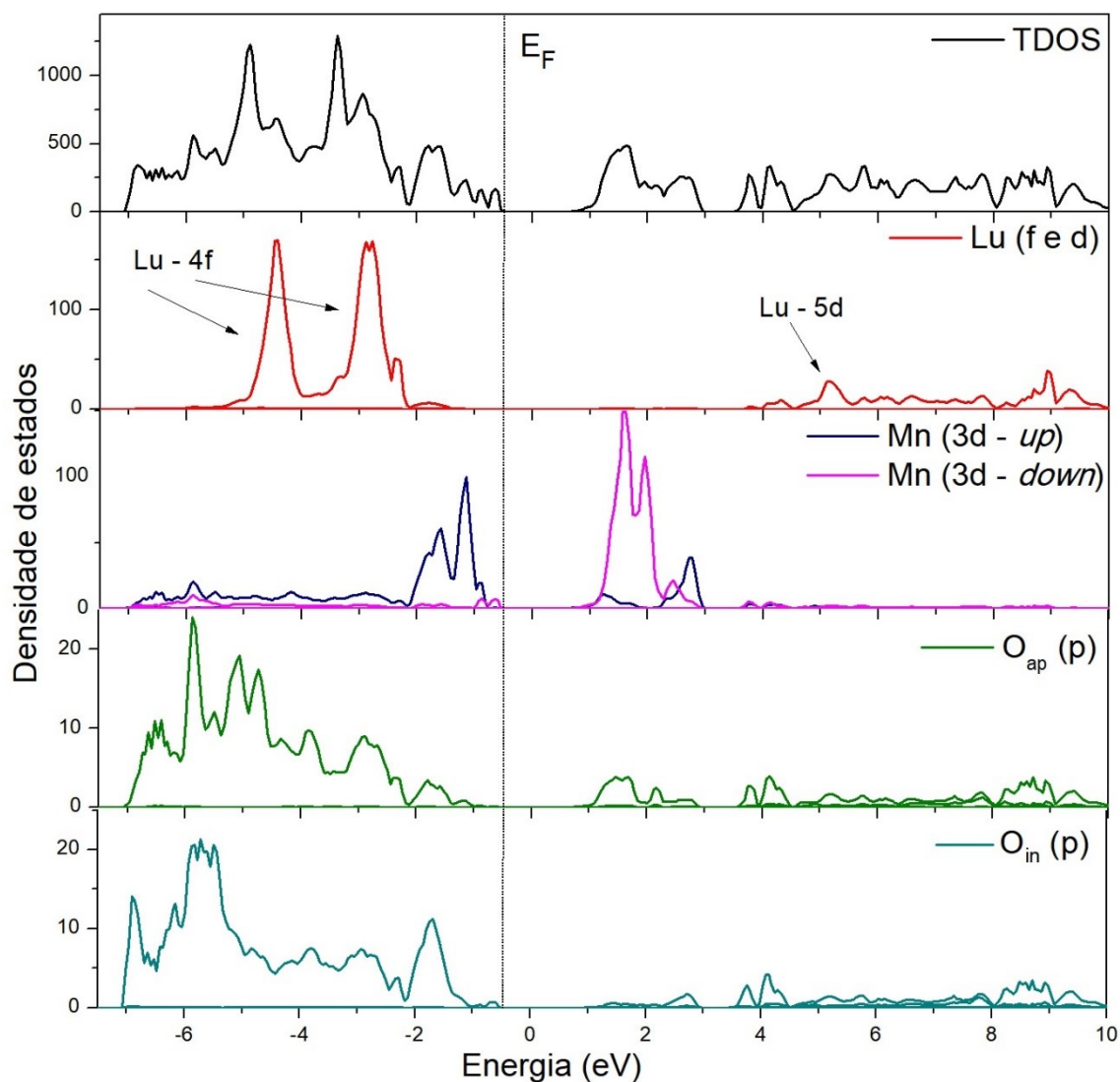
experimental (1,10 eV). Nas Refs. [34, 46], a  $E_g$  foi igual a 2,00 eV, ou seja, superestimando consideravelmente o valor em relação ao experimental (1,10 eV) [17].

A figura (4.4) mostra os desdobramentos dos orbitais 3d do Mn dos *spins up* e *down* devido ao efeito do campo cristalino bipiramidal. Para esse campo cristalino, os orbitais 3d do Mn são divididos em dois dubletos  $e_{1g}$  ( $d_{xz}$ ,  $yz$ ) e  $e_{2g}$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $xy$ ) e um singleto  $a_{1g}$  ( $d_{z^2}$ ). Entre parêntese, estão sendo descritos a combinação de orbitais que dão origem aos símbolos de simetria  $a_{1g}$ ,  $e_{1g}$  e  $e_{2g}$ . Dessa forma, nota-se que o topo da banda de valência é devido aos estados  $e_{1g}$  e  $e_{2g}$  dos *spins up*. Nossos cálculos, não mostra uma separação evidente entre esses dois tipos de simetria orbital. O fundo da banda de condução para os estados de *spin up* são devidos orbitais  $a_{1g}$ . Para os estados de *spin down* no fundo da banda de condução, há uma mistura de todas as três simetrias orbitais ( $a_{1g}$ ,  $e_{1g}$ ,  $e_{2g}$ ). Essa figura, foi gerada a partir da PDOS obtida no código WIEN2k, por conta da maior facilidade na obtenção da decomposição dos estados 3d do Mn como apresentado.



**Figura 4.4** - Densidade de estado parcial do grupo espacial  $P6_3cm$  dos estados 3d do Mn (*up* e *down*), calculada com o método LSDA+ $U_{eff}$  (com  $U_{eff} = 4,0$  eV nos orbitais 3d do Mn) incluindo a interação *spin*-órbita para a configuração magnética G-AFM.

Ao comparar as TDOS e as PDOS das figuras (4.3) e (4.5), a primeira é obtida para o GEC P6<sub>3</sub>cm e a segunda para o GEC P6<sub>3</sub>, verifica-se que há somente pequenas diferenças entre elas. Especialmente no topo da banda de valência e fundo da banda de condução são regiões determinadas predominantemente pelos estados 3d do Mn. Porém, para as outras regiões do espectro da TDOS, as posições das bandas e as naturezas orbitais predominantes são semelhantes para ambos os grupos espaciais cristalográficos.

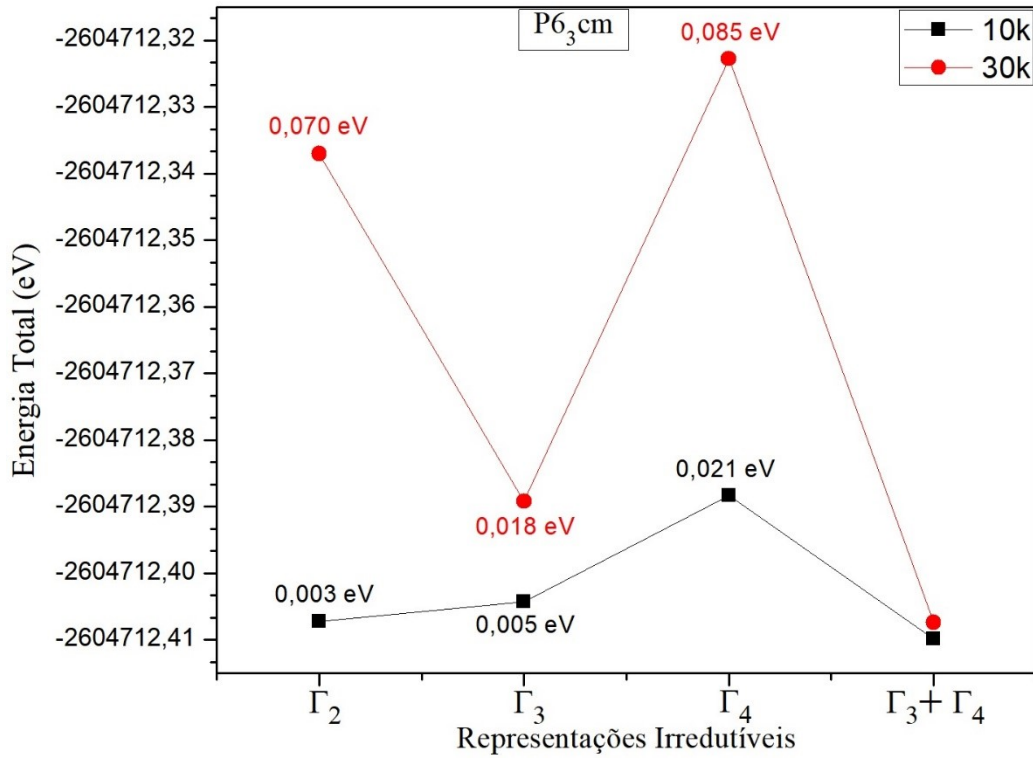


**Figura 4.5** - Densidade de estados do LuMnO<sub>3</sub> para o grupo espacial P6<sub>3</sub>. Os blocos de cima para baixo são respectivamente: densidade de estados total do LuMnO<sub>3</sub>, as demais são densidades de estados parciais 5d e 4f do Lu, 3d *up* e *down* do Mn e 2p dos Oxigênios.

## 4.2 MAGNETISMO NÃO COLINEAR

Nesta seção são apresentados os resultados das propriedades do magnetismo não colinear (NCM) do composto h-LuMnO<sub>3</sub> considerando dois GEC's (P6<sub>3</sub> e P6<sub>3</sub>cm). Como já mencionado, foram consideradas apenas as estruturas magnéticas que a literatura experimental já apontou como sendo o possível estado fundamental magnético para o h-LuMnO<sub>3</sub>. Assim, realizaram-se cálculos para os grupos espaciais magnéticos P6<sub>3</sub>c'm', P6'<sub>3</sub>cm', P6'<sub>3</sub>c'm e P6'<sub>3</sub>.

Os resultados ilustrados na figura (4.6) foram obtidos considerando o caso LSDA+SO para o GEC P6<sub>3</sub>cm. No eixo vertical, tem-se o valor da energia total para cada uma das representações irredutíveis descritas no eixo horizontal. São apresentados resultados para cálculos da energia total utilizando 10 e 30 pontos  $\vec{k}$  para a primeira zona de Brillouin. Os valores em eV nos pontos indicados em cada representação irredutível indicam a diferença de energia entre aquela representação e a de menor energia total ( $\Gamma_3 + \Gamma_4$ ). Os resultados dos cálculos na figura (4.6) constataam que a configuração  $\Gamma_4$  com a mistura  $\Gamma_3$  é a mais favorável energeticamente. Esse resultado é independente do conjunto de pontos  $\vec{k}$  adotados para a realização do cálculo. Na configuração magnética de menor energia total, os momentos magnéticos fazem um ângulo de 80° em relação aos eixos cristalográficos **a**, **b** e **u** (ver figura (3.4)). Assim, o cálculo aponta para um ângulo  $\varphi = 80^\circ$  como sendo realmente aquele que minimiza a energia total da configuração de *spin*, concordando com o resultado experimental previsto por Park *et al.* [29]. É relevante lembrar que essas configurações magnéticas foram simuladas sem fixar direções e magnitudes dos spins.



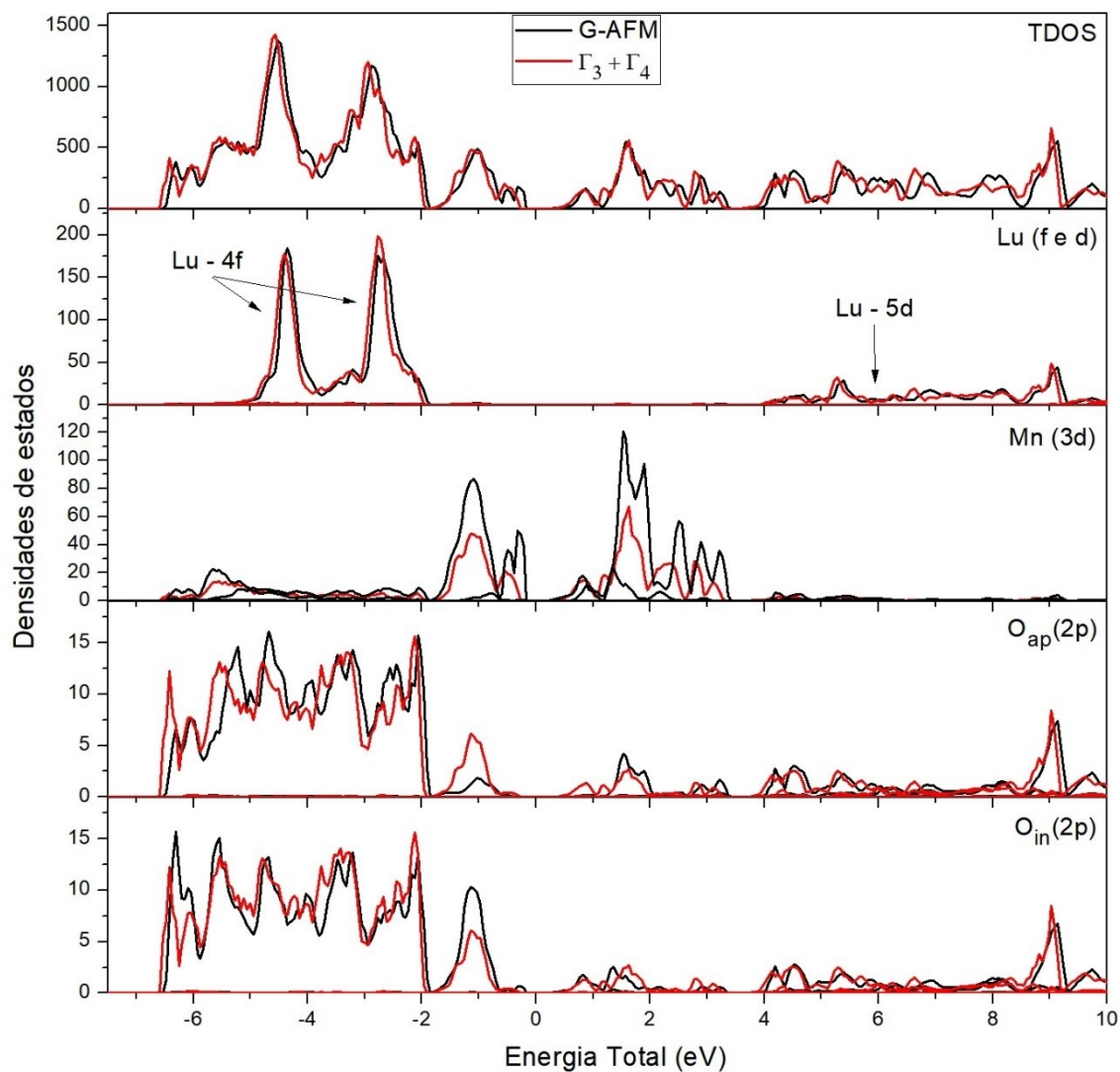
**Figura 4.6** - Energia total em função das configurações magnéticas não colineares já observadas experimentalmente. Cálculos realizados com o GEC P6<sub>3</sub>cm utilizando 10 e 30 pontos  $\vec{k}$  na primeira zona de Brillouin. O funcional de troca e correlação eletrônico empregado foi o da LSDA.

O mesmo procedimento anterior para a obtenção da energia total no caso do GEC P6<sub>3</sub>cm também foi realizado para o GEC P6<sub>3</sub>. Isto é, montaram-se as estruturas magnéticas não colineares conforme apontados pela literatura e deixou-se livre as direções dos *spins* para relaxarem ou não nas configurações desejadas. Como resultado, das quatro estruturas magnéticas inicialmente procuradas, apenas a P6'<sub>3</sub> (ou  $\Gamma_3 + \Gamma_4$ ) foi a que realmente convergiu para a representação magnética desejada. As demais se direcionaram para uma representação magnética desconhecida. De qualquer forma, observou-se que para as quatro estruturas magnéticas convergidas, a configuração magnética  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  é a de menor energia. No entanto, ela ainda tem energia total superior à configuração  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  quando obtida com o GEC P6<sub>3</sub>cm.

Essa última conclusão não corrobora com o trabalho de Tong *et al.* [28] que revelou que o GEC P6<sub>3</sub> como sendo o estado fundamental para o h-LuMnO<sub>3</sub>. Com base nos nossos cálculos, verificou-se também que as diferentes e possíveis ordens magnéticas colineares ou não colineares não influenciam na resposta obtida. Nossos resultados, portanto, reforçam a conclusão do trabalho experimental de Park *et al.* [29].

Os valores dos *band gaps* e dos momentos magnéticos para os cálculos com as ordens magnéticas não colineares não mudaram em função dos grupos espaciais magnéticos. O momento magnético do GEC P6<sub>3</sub>cm foi de cerca de 3,10  $\mu_B$  por átomos de Mn, ou seja, o resultado concorda muito bem com o experimental de Park *et al.* [29]. O valor do *band gap* foi de cerca 0,70 eV, porém este resultado não é comparável com a literatura (1,1 eV). Nesse caso, se faz necessário aplicar o método +U para corrigir esta falha, como feito anteriormente nos cálculos magnéticos colineares.

Sabendo que a representação irredutível  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  é a de menor energia no GEC P6<sub>3</sub>cm, foram calculadas as suas TDOS e a PDOS, mostradas na figura (4.7). Também nessa figura, são mostrados os cálculos da TDOS e da PDOS no caso G-AFM. Ao comparar as TDOS e as PDOS nos dois diferentes estados magnéticos nota-se que elas são bastante semelhantes, pois as posições das bandas e as naturezas orbitais predominantes não são alteradas. Isso revela o caráter de frustração magnética do sistema em estudo. A diferença mais relevante se nota apenas na disposição dos estados 3d do Mn. Porém, como concluído anteriormente, os estados eletrônicos predominantes no topo da banda de valência e fundo da banda de condução são devidos aos orbitais 3d do Mn hibridizados com os orbitais 2p dos oxigênios  $O_{ap}$  e  $O_{in}$ . Os dois picos mais intensos na banda de valência são devidos aos estados 4f do Lu que se encontram hibridizados com os estados 2p dos oxigênios ( $O_{ap}$  e  $O_{in}$ ). As energias mais altas da banda de condução (acima de 4 eV), são devidos aos estados 5d do Lu hibridizados com os estados 2p dos oxigênios ( $O_{ap}$  e  $O_{in}$ ) e os orbitais 3d do Mn.



**Figura 4.7** - Densidade de estados do  $\text{LuMnO}_3$  para o grupo espacial cristalográfico  $P6_3cm$  para as configurações magnéticas G-AFM e  $\Gamma_3 + \Gamma_4$ . Os blocos de cima para baixo são respectivamente: a densidade de estados total do  $\text{LuMnO}_3$ , as demais são as densidades de estados parciais 5d e 4f do Lu, 3d do Mn e 2p dos Oxigênios.



## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, foram estudadas teoricamente as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas da manganita hexagonal multiferróica  $\text{h-LuMnO}_3$ . A ferramenta computacional empregada está baseada no formalismo da DFT e implementada no código Elk. Para as ordens magnéticas colineares, os efeitos de troca e correlação eletrônicos simulados foram através da LSDA e da LSDA+U. Porém, para as ordens magnéticas não colineares, apenas se empregou o método LSDA.

A aplicação do método +U da interpolação indicou que o  $\text{h-LuMnO}_3$  é um sistema fracamente correlacionado e que o método +U mais apropriado é o AMF. De fato, verificou-se através do cálculo do momento magnético dos átomos de Mn para o  $\text{h-LuMnO}_3$  que o método +U baseado na AMF ou o da interpolação são os que melhor reproduzem essa propriedade em relação ao experimental [29].

Segundo os resultados dos cálculos das estruturas magnéticas colineares, o grupo espacial  $P6_3\text{cm}$  com a configuração magnética G-AFM é a energeticamente favorável, este resultado é independente do GEC e da aplicação dos métodos LSDA/LSDA+U. A energia de *band gap* foi obtida em excelente concordância com o resultado experimental com a adição de  $U_{\text{eff}}$  de 4.0 eV nos orbitais 3d dos átomos de Mn.

Considerando as configurações de *spin* não colineares, com as seguintes representações irredutíveis  $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4$  e  $\Gamma_3 + \Gamma_4$ . O GEC  $P6_3\text{cm}$  deve ser o estado fundamental para o composto, sendo a representação magnética  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  a de menor energia. Esse resultado concorda com o trabalho experimental de Park *et al.* [29], não só no que diz respeito aos grupos espaciais cristalográfico e magnético, mas também em relação ao momento magnético do átomo de Mn e o ângulo que esses momentos fazem em relação aos eixos **a**, **b** e **u** cristalinos ( $\varphi \approx 80^\circ$ ).

Os cálculos das densidades de estado total (TDOS) e parcial (PDOS) revelaram o caráter orbital dos estados eletrônicos na banda de valência e condução. No topo da banda de valência e o fundo da banda de condução predominam estados 3d dos átomos de Mn hibridizados com os estados 2p dos átomos de oxigênios que ocupam as posições apicais ( $\text{O}_{\text{ap}}$ ) e nos planos ( $\text{O}_{\text{in}}$ ) da bipirâmide  $\text{MnO}_5$ . Essa estrutura eletrônica é indiferente quanto à ordem magnética empregada, indicando um forte caráter de frustração magnética do material.



A perspectiva relacionada com esse estudo consiste em aplicar o método +U baseado na AMF para verificar se as respostas obtidas em relação aos estados fundamentais dos grupos espaciais cristalográficos e magnéticos não irão ser alteradas. Na base desses resultados, pretende-se determinar os espectros ópticos e compará-los com os experimentais existentes com o objetivo de validar as conclusões obtidas.

## 6 REFERÊNCIAS

- [1] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n.3B, p. B864-B871, 1964. Section B.
- [2] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self consistent equations including exchange and correlations effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965. Section A.
- [3] SCHWARZ, K.; BLAHA, P. Solid state calculations using WIEN2k. **Computational Materials Science**, v.28 p. 259–273, 2003.
- [4] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical review letters**. v.77, p. 18, 1996.
- [5] Zhigang Wu and R. E. Cohen. More accurate generalized gradient approximation for solids. **PHYSICAL REVIEW B. Phys. Rev. B** 73, 235116, 2006.
- [6] COTTENIER, S. **Density functional theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction**. Instituut voor Kern- en Stralingsfysica. K.U.Leuven. 2013.
- [7] ANISIMOV, V. I.; ARYASETIWAN, F.; LICHTENSTEIN, A. I. First principles calculations of the electronic structure and spectra of strong correlated system: The LDA+U method. **J. Phys.: Condensed Matter**, v. 9, p. 767-808, 1997.
- [8] MOSEY, N. J.; CARTER, E. A. Ab initio evaluation of Coulomb and exchange parameters for DFT+U calculations. **Physical Review**, v. 76, p. 155123, 2007. Section B.
- [9] CZYŻYK, M. T.; SAWATZKY, G. A. Local-density functional and on-site correlations: The electronic structure of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and  $\text{LaCuO}_3$ . **Physical Review**, v. 49, p. 14211, 1994. Section B.
- [10] PETUKHOV, A. G.; MAZIN, I. I. Correlated metals and the LDA+U method. **Physical Review**, v. 67, p. 153106, 2003. Section B.
- [11] COCOCCIONI, M.; GIRONCOLI, S. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method. **Physical Review**, v. 71, p.035105, 2005. Section B.
- [12] YLVISAKER, E. R.; PICKETT, W. E. Anisotropy and magnetism in the LSDA+U method. **Physical Review**, v. 79, p. 035103, 2009. Section B.
- [13] BLAHA, P. *et al.* WIEN2K, **An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties**, 2001. (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria).
- [14] Elk FP-LAPW code. Available at <http://elk.sourceforge.net>.

- [15] KRESSE, G.; FURTHMILLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review**, v. 54, p. 11169–11186, 1996. Section B.
- [16] SINGH, D. J.; NORDSTROM, L. **Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method**. New York: Springer, 2006.
- [17] SOUCHKOV, A. B. *et al.* Exchange Interaction Effects on the Optical Properties of LuMnO<sub>3</sub>. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 2, p. 027203, 2003.
- [18] VERMETTE, J.; Jandl, S. Role of the apical oxygen in the low-temperature magnetoelectric effect in RMnO<sub>3</sub> (R = Ho and Lu). **Physical Review**, vol. 85, p. 134445, 2012.
- [19] AHN, S.; Kim, J.; Koo, Y. The covalent bonding interaction in the ferroelectric LuMnO<sub>3</sub>. **Journal of Applied Physics**, v.110, p. 084112, 2011.
- [20] AKEN, B. B.V.; PALSTRA, T. T. M. Influence of magnetic on ferroelectric ordering in LuMnO<sub>3</sub>. **Physical Review**, v. 69, p.134113, 2004. Section B.
- [21] LEWTAS, H. J.; Boothroyd, A. T.; Rotter, M.; Prabhakaran, D. Magnetic excitations in multiferroic LuMnO<sub>3</sub> studied by inelastic neutron scattering. **Physical Review**, v. 82, p.184420, 2010.
- [22] GHOSH, A. *et al.* A Raman study of multiferroic LuMnO<sub>3</sub>. **Solid State Sciences**, v.11, p.1639–1642, 2009.
- [23] MUÑOZ, A. *et al.* Magnetic structure of hexagonal RMnO<sub>3</sub> (R=Y, Sc): Thermal evolution from neutron powder diffraction data. **Physical Review**, v. 62, p.14, 2000. Section B.
- [24] YAKEL, H. L.; KOEHLER, W. C.; BERTAUT, E. F.; FORRAT, E. F. On the Crystal Structure of the Manganese (III) Trioxides of the Heavy Lanthanides and Yttrium\*. *Acta Cryst*, v. 16, p. 957, 1963.
- [25] KATSUFUJI, T. *et al.* Crystal structure and magnetic properties of hexagonal RMnO<sub>3</sub> (R=Y, Lu, and Sc) and the effect of doping. **Physical Review**, v. 66, p. 134434, 2002. Section B.
- [26] AKEN, B. B. V.; MEETSMA, A.; PALSTRA, T. T. M. Hexagonal LuMnO<sub>3</sub> revisited. **Acta Crystallographica**, V. 57, p. 101–103, 2011. Section E.
- [27] LEE, S. *et al.* Giant magneto-elastic coupling in multiferroic hexagonal manganites. **Nature Publishing Group**. v. 451, p. 06507, 2008.
- [28] TONG, P. *et al.* Oxygen displacements and magnetoelectric coupling in LuMnO<sub>3</sub>. **Physical Review**, v.86, p. 094419, 2012. Section B.

- [29] PARK, J. *et al.* Doping dependence of *spin*-lattice coupling and two-dimensional ordering in multiferroic hexagonal  $\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). **Physical Review**, v. 82, p. 054428, 2010. Section B.
- [30] NAIR, H. S. *et al.* *Spin*-lattice coupling and frustrated magnetism in Fe-doped hexagonal  $\text{LuMnO}_3$ . **A Letters Journal Exploring the Frontiers of Physics**, v. 110, p. 37007, 2015.
- [31] FU, Z. *et al.* Magnetic structures and magnetoelastic coupling of Fe-doped hexagonal manganites  $\text{LuMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ). **Physical Review**, v. 94, p. 125150, 2016. Section B.
- [32] KOZLENKO, D. P. *et al.* High-Pressure Effect on the Crystal and Magnetic Structure of  $\text{LuMnO}_3$ : Correlation between a Distortion of the Triangular Lattice and the Symmetry of the Magnetic State in Hexagonal Frustrated Manganites. **JETP Letters**, v. 83, p. 346–350, 2006.
- [33] FIEBIG, M. *et al.* Determination of the Magnetic Symmetry of Hexagonal Manganites by Second Harmonic Generation. **Physical Review letters**, v. 84, p. 24, 2000.
- [34] SOLOVYEV, I. V.; VALENTYUK, M. V.; Valentyuk, V. V. Magnetic structure of hexagonal  $\text{YMnO}_3$  and  $\text{LuMnO}_3$  from a microscopic point of view. **Physical Review**, v. 86, p. 054407, 2012. Section B.
- [35] DAS, H. *et al.* Bulk magnetoelectricity in the hexagonal manganites and ferrites. *Nat. Commun.* 5:2998 doi: 10.1038/ncomms3998 (2014).
- [36] SONG, S.; LEE, J.; JANG, H. M. Mode coupling between nonpolar and polar phonons as the origin of improper ferroelectricity in hexagonal  $\text{LuMnO}_3$ . *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 4126.
- [37] MARQUES, M. A. L.; OLIVEIRA, M. J. T.; BURNUS, T. Libxc: A library of exchange and correlation functionals for density functional theory. **Computer Physics Communications**, v. 183, p. 2272-2281, 2012.
- [38] PERDEW, J. P.; BURKE, S.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865-3868, 1996.
- [39] WU, Z.; COHEN, R. E. More accurate generalized gradient approximation for solids. **Physical Review B**, v. 73, p. 235116, 2006.
- [40] MOSEY, N. J.; CARTER, Emily A. *Ab initio* evaluation of Coulomb and Exchange parameters for DFT+U calculations. **Physical Review**. v. 76, p. 155123, 2007. Section B.
- [41] WILLS, J.M. *et al.* Full-Potential Electronic Structure Method: energy and force calculations with density functional and dynamical mean field theory, Series in Solid-State Sciences, v.167: Springer, 2010.

- [42] CAPELE, K. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory. **Brazilian Journal of Physics**, v.36, p. 1318-1343, 2006.
- [43] LASKOWSKI, R. **Non-collinear magnetic version of WIEN2k**. 2006
- [44] KUMAGAI, Y. *et al.* Observation of persistent centrosymmetry in the hexagonal manganite Family. *Physical Review*, v. 85, p. 174422, 2012. Section B.
- [45] Lima, A.F.; Lalic, M.V. Ground-state magnetic structure of hexagonal YMnO<sub>3</sub> compound: A non-collinear *spin* density functional theory study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 416, p. 236–240, 2016.
- [46] SOUSA, A. M.; Coutinho, W. S.; Lima, A. F.; Lalic, M. V. Structural, bonding, and electronic properties of the hexagonal ferroelectric and paraelectric phases of LuMnO<sub>3</sub> compound: A density functional theory study. **The Journal of Chemical Physics**, v. 142, p. 074703, 2015.
- [47] FIGUEIRAS, F. G. *et al.* Novel multiferroic state and ME enhancement by breaking the AFM frustration in LuMn<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub>. **Phys.Chem.Chem.Phys.**, v. 19, p. 1335, 2017.